

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-051371

(43)Date of publication of application : 23.02.2001

---

(51)Int.Cl. G03C 1/498

G03C 1/76

---

(21)Application number : 11-222521 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 05.08.1999 (72)Inventor : YABUKI YOSHIHARU  
NORO MASAKI

---

(54) RECORDING MATERIAL HAVING ERASABLE COLOR LAYER AND  
HEAT-DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a material which is extremely stable during storage before treatment and in which colors can be easily erased by heating as required without causing color changes, by forming an erasable colored layer containing a specified color composition and a specified color erasing agent on a supporting body.

SOLUTION: An erasable colored layer containing a coloring composition comprising at least an electron donating color developing organic compound and an acid developer, and a color erasing agent is present on a supporting body. The color erasing agent is selected from among aromatic hydrocarbons, alcohols, ethers, ketones, esters, amides, carboxylic acids, bases and basic precursors. A thermally erasable colored layer may be used for any emulsion layers or other hydrophilic colloid layers, and it may be used for a single layer or a plurality of layers. The thermally erasable colored layer absorbs unnecessary light in exposure process of an image to prevent halation or irradiation and to enhance sharpness of the image to be formed. When the colored layer consisting of the electron donating color developing compound and the acid developer is treated by heating, interaction of the two components is inhibited to decolor the layer.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-51371

(P2001-51371A)

(43)公開日 平成13年2月23日(2001.2.23)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 C 1/498

1/76

識別記号

3 5 1

F I

G 0 3 C 1/498

1/76

ターム(参考)

2 H 1 2 3

3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 50 頁)

(21)出願番号

特願平11-222521

(22)出願日

平成11年8月5日(1999.8.5)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 矢吹 嘉治

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72)発明者 野呂 正樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74)代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 BA00 BA43

BB00 BB02 BB11 BB20 BB25

CB00 CB03

(54)【発明の名称】 消色性着色層を有する記録材料および熱現像感光材料

(57)【要約】

【課題】 保存時には安定で、加熱及び／または光照射により迅速に消色できる復色のない着色層を有する記録材料を提供する。

【解決手段】 加熱により消色する着色層を有する記録材料において、該着色層は①電子供与性呈色性有機化合物と酸性顕色剤からなる着色剤、および②特定の消色剤を含み、さらに望ましくは、消色後に熱および／または光により引き起こされる重合によって消色状態が固定化される記録材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、少なくとも①電子供与性呈色性有機化合物と酸性顔色剤からなる着色組成物、および②芳香族炭化水素類、アルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、アミド類、カルボン酸類、塩基及び塩基プレカーサーより選ばれる消色剤を含む消色性着色層が存在することを特徴とする記録材料。

【請求項2】 電子供与性呈色性有機化合物、顔色剤、消色剤の少なくとも一つが重合性官能基を有し、消色性着色層が更に重合開始剤を含有することを特徴とする、請求項1に記載の記録材料。

【請求項3】 少なくとも還元可能な銀塩、光触媒物質および還元剤を含む熱現像性感光層を有する熱現像感光材料において、少なくとも①電子供与性呈色性有機化合物と酸性顔色剤からなる着色組成物、および②芳香族炭化水素類、アルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、アミド類、カルボン酸類、塩基及び塩基プレカーサーより選ばれる消色剤を含む消色性着色層を少なくとも1層設けたことを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項4】 請求項2における還元可能な銀塩が有機銀塩であり、光触媒物質が感光性ハロゲン化銀であり、さらに超硬調化剤を含有する事を特徴とする請求項3に記載の熱現像感光材料。

【請求項5】 電子供与性呈色性有機化合物、顔色剤、消色剤の少なくとも一つが重合性官能基を有し、消色性着色層が更に重合開始剤を含有することを特徴とする、請求項3又は4に記載の熱現像感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は記録材料に関する。更に詳しくは、加熱により容易に全面消色する着色層を支持体上に有する記録材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】感光材料においては特定の波長を吸収させる目的で感光性ハロゲン化銀乳剤層または別の層を着色することがしばしば行われる。

【0003】例えば、ハロゲン化銀乳剤層に入射すべき光の分光組成を制御する必要があるとき、写真感光材料上の乳剤層よりも支持体から遠い側に着色層が設けられる。このような着色層はフィルター層とも呼ばれる。重層カラー感光材料のごとく写真乳剤層が複数ある場合にはフィルター層がそれらの中間に位置することもある。

【0004】また、乳剤層を通過する際、或いは透過後に散乱された光が、乳剤層と支持体の界面、或いは乳剤層と反対側の感光材料の表面で反射されて再び乳剤層に入射する現象に起因する画像のボケ、即ちハレーションを防止することを目的として、乳剤層と支持体の間、或いは支持体の乳剤層とは反対の面に着色層を設けることが行われる。このような着色層はハレーション防止層と呼ばれる。重層カラー感光材料の場合は各層の中間にハ

レーション防止層が置かれることもある。

【0005】更に、乳剤層中での光の散乱（この現象は一般にイラジエーションと呼ばれている）に基づく画像鮮鋭度の低下を防止するために、乳剤層を着色することも行われる。従って可視域の波長の光で露光してそれを露光用のマスクとして利用する場合や直接鑑賞する場合には着色層を消色させなければならない。

【0006】露光波長が赤外域の場合には、イラジエーション防止層やハレーション防止層を設けても可視域の吸収ができるだけ小さい染料を選ぶことによって着色層を消色しなくてもよくすることができる。しかし、可視域の吸収が十分に小さく、処理後も十分に安定で着色ステインを生じないモノマー状態で700nm以上に吸収極大を有する赤外線吸収染料は見出されていない。従って、赤外域の波長の光で露光した場合でも、それを露光用のマスクとして利用する場合や直接鑑賞する場合には赤外～可視域の吸収を消色させる必要がある。

【0007】以上述べたような着色層を有する感光材料は、湿式処理感光材料では露光後の液体処理により脱色することができるが、乾式処理の場合にはそのような処理ができないので他の手段により消色するような仕組みが必要となる。

【0008】乾式処理感光材料での着色層の消色については、いくつかの方式が提案されている。今までに提案されているものとしては、（1）米国特許第3,769,019号、同第3,821,001号、同第4,033,948号、同第4,088,497号、同第4,153,463号、同第4,283,487号各明細書、及び特開昭52-139136号、同53-132334号、同54-56818号、同57-16060号、同59-182436号各公報に記載されているような熱で脱色する染料、或いはUS4,347,401号に記載の加熱時に対塩から発生する腐蝕性ガスにより消色する染料を含有する着色層をハレーション防止層として用いる方法、（2）米国特許第3,984,248号及び特開昭54-17833号公報に記載の○ーニトロアリーリデン染料、又は○ーニトロ○ーアザアリーリデン染料、米国特許第3,770,451号に記載のN-○結合開裂性染料、特開平2-229864号に記載のクロミニウム型シアニン染料、特開昭59-164549号に記載のヨードニウム塩を対イオンとして含有するアニオン性染料といった光消色性染料を含む着色層をハレーション防止層として用いる方法、（3）着色層に感光性含ハロゲン化合物（特開昭57-20734、特開昭57-68831に記載）、アジド類（特開昭63-146028に記載）、ケトン系増感剤（特開昭50-10618に記載）、メソイオン化合物（米国特許第4,548,895に記載）、ヨードニウム化合物（米国特許4,701,402に記載）とこれら化合物に光照射および／または加熱することにより生じる活性種と

反応して、或いはこれらの化合物の励起状態と相互作用して消色するような染料を共存させる方法(4)着色層に熱によるカルバニオン発生剤と染料を共存させて加熱時に消色させる方法(米国特許5,135,842号、同5,258,274号、同5,314,795号、同5,324,627号、同5,384,237号、欧州特許605286号、特開平6-222504号、同7-199409号に記載)等がある。

【0009】しかしながら(1)の方法は温度の条件によって処理前の保存中に脱色が生じてしまったり、また余分な熱カブリを招いてしまう可能性がある、(2)の方法では、特殊な染料を用いるのでその合成や望みの吸収波長を有する染料の選択が困難であるなどの問題があった。また以下のことは(2)及び(3)の方法と共通の問題点であるが、消色に大量の輻射線を要するので熱現像性感光層に光変色が生じる可能性があったり、保存時の安定性と消色性の両立が不十分であるものが多かった。また処理に時間がかかることも問題である。(4)の方法では染料が完全に消色されなかったり、酸による復色が懸念される。一方、特公昭51-44706号、同1-44707号および特開平8-333567号には①電子供与性呈色性有機化合物、②フェノール性水酸基を有する化合物、③アルコール類、エステル類、ケトン類、エーテル類、アミド類またはカルボン酸類を用いて温度変化に応じ可逆的に消色する示温材料が開示されている。この材料は温度に応じて可逆的に色変化するシステムであり、本発明の目的である加熱処理後に非可逆的に消色させる手段にはなりえない。また、非可逆的手段としてこの三成分系のうちの一成分を系外に出すことによって非可逆性を付与することも考えられるが、乾式処理の場合では、一成分だけを選択的に完全に除去することは非常な困難を伴う。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこれらの先行技術の問題点を改良したものである。即ち、本発明の目的は、処理前の保存中は極めて安定であるが、必要ときには加熱により変色を生じることなく簡便に消色することができる着色層を有する画像鮮鋭度の高い感光材料を提供することである。本発明の他の目的は、熱消色性着色性に所望の波長の吸収特性を与えるための染料を広い範囲から選択することを可能にすることにある。本発明のもう一つの目的は処理前の保存中は極めて安定であるが必要ときには加熱により変色を生じることなく簡便に消色することができる着色層を有する、解像性が良好な印刷製版用に適した熱現像超硬調感光材料に関するものである。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の構成により達成された。

(1) 支持体上に、少なくとも①電子供与性呈色性有機

化合物と酸性顔色剤からなる着色組成物、および②芳香族炭化水素類、アルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、アミド類、カルボン酸類、塩基及び塩基プレカーサーより選ばれる消色剤を含む消色性着色層が存在することを特徴とする記録材料。

(2) 電子供与性呈色性有機化合物、顔色剤、消色剤の少なくとも1つが重合性官能基を有し、消色性着色層が更に重合開始剤を含有することを特徴とする、上記

(1)に記載の記録材料。

(3) 少なくとも還元可能な銀塩、光触媒物質および還元剤を含む熱現像性感光層を有する熱現像感光材料において、少なくとも①電子供与性呈色性有機化合物と酸性顔色剤からなる着色物、および②芳香族炭化水素類、アルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、アミド類、カルボン酸類、塩基及び塩基プレカーサーより選ばれる消色剤を含む消色性着色層を少なくとも1層設けたことを特徴とする熱現像感光材料。

(4) 還元可能な銀塩が有機銀塩であり、光触媒物質が感光性ハロゲン化銀であり、さらに超硬調化剤を含有する事を特徴とする上記(3)に記載の熱現像感光材料。

(5) 電子供与性呈色性有機化合物、顔色剤、消色剤の少なくとも1つが重合性官能基を有し、消色性着色層が更に重合開始剤を含有することを特徴とする、上記

(3)又は(4)に記載の熱現像感光材料。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

【0013】本発明で用いられる熱消色性着色層は、乳剤層やその他の親水性コロイド層(中間層、保護層、アンチハレーション層、バック層など)の何れにも使用することができ、単一の層に使用しても複数の層に使用してもよい。

【0014】本発明の熱消色性着色層は、画像露光時に不要な光を吸収することによりハレーション、イラジエーションなどを防いで形成される像の鮮鋭度を高め、また加熱処理時に電子供与性呈色性化合物と酸性顔色剤からなる着色剤が、該2成分の相互作用が阻害されることによって脱色する。

【0015】以下に、本発明の構成をさらに詳しく説明する。本発明の記録材料に用いる電子供与性呈色性有機化合物は、一般に顔色剤との接触下において発色する化合物であり、塩基および/または熱の作用で、あるいは顔色剤が有機酸の金属塩である場合には塩基及び/又は錯化剤との作用で消色する。従って、記録材料中に電子供与性呈色性有機化合物を顔色剤と接触させた形で導入し、処理時に塩基及び/又は錯化剤を作用させることで消色することができる。本発明に用いられる電子供与性呈色性有機化合物としては特に制限はなく、公知の物質を含む様々な物質を用いることができる。公知の電子供与性呈色性有機化合物については、森賀、吉田「染料と薬品」9,84頁(化成品工業協会、1964):「新

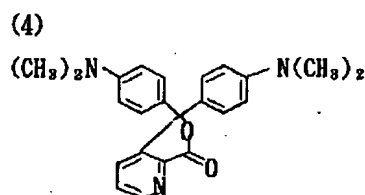
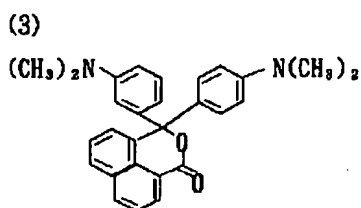
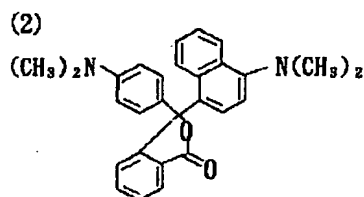
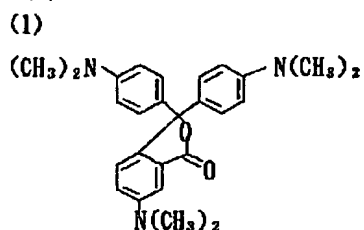
版染料便覧」242頁(丸善、1970); R. Garner  
「Reports on the Progress of Appl. Chem.」56, 1  
99頁(1971); 「染料と薬品」19, 230頁  
(化成品工業協会、1974); 「色材」62, 288  
頁(1989); 「染色工業」32, 208等に記載が  
ある。電子供与性呈色性有機化合物は、構造的にいくつ  
かの系に分類できる。本発明の記録材料に好ましく用い  
られる系としては、ジアリールフタリド系、フルオラン  
系、インドリルフタリド系、アシルロイコアジン系、ロ

イコオーラミン系、スピロピラン系、ローダミンラクタ  
ム系、トリアリールメタン系、クロメン系などを挙げる  
ことができる。以下に本発明の記録材料に用いることが  
できる電子供与性呈色性有機化合物の代表的な具体例に  
ついて構造別に分類してからその構造式を示す。

【0016】(1) ジアリールフタリド系

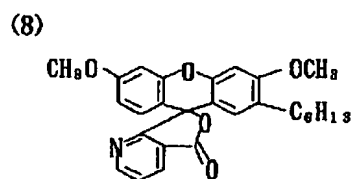
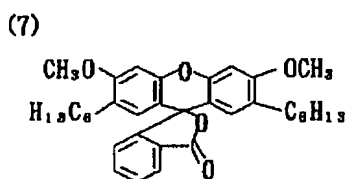
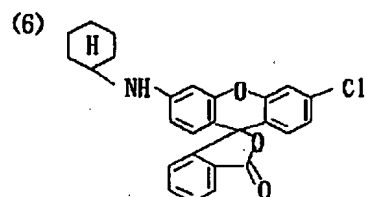
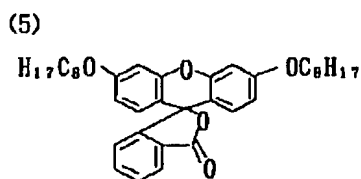
【0017】

【化1】



【0018】(2) フルオラン系

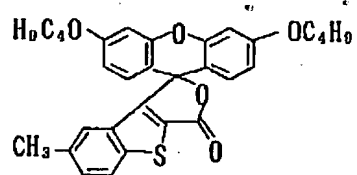
【0019】



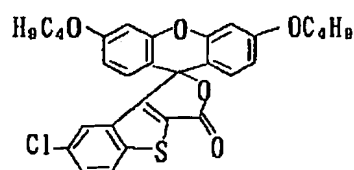
【0020】

【化3】

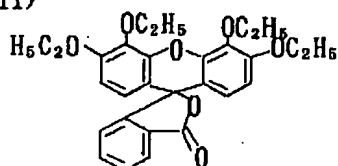
(9)



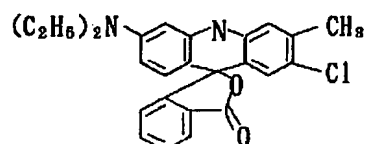
(10)



(11)

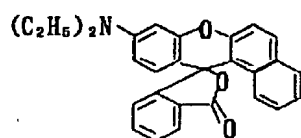


(12)



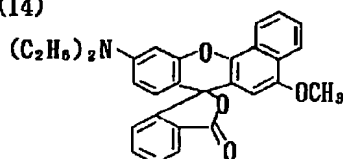
【0021】

(13)

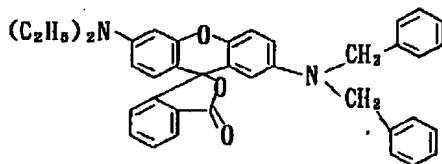


【化4】

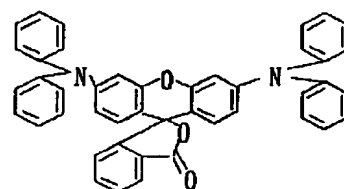
(14)



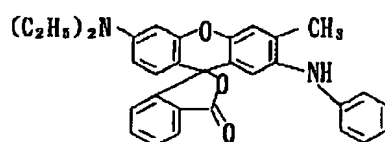
(15)



(16)

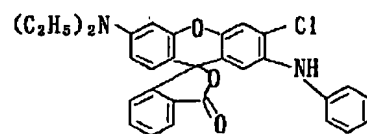


(17)



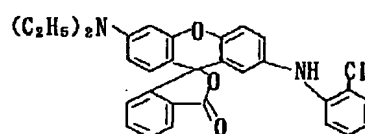
【0022】

(18)

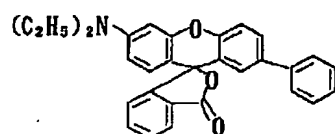


【化5】

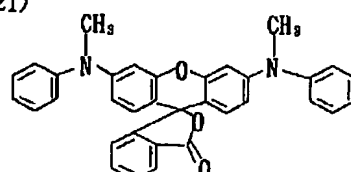
(19)



(20)



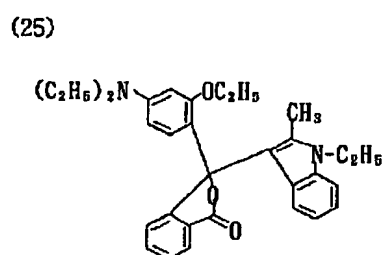
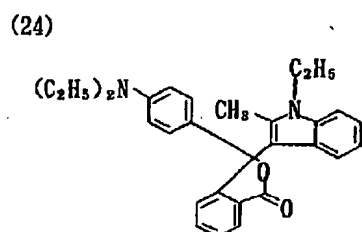
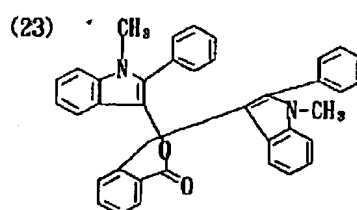
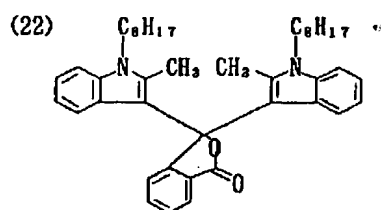
(21)



【0023】 (3) インドリルフタリド系

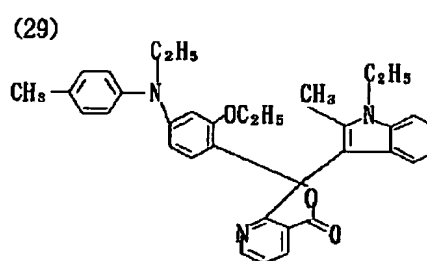
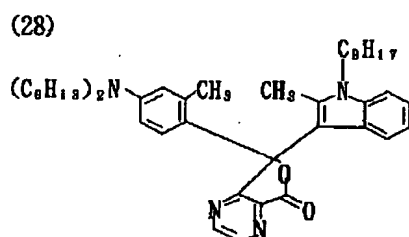
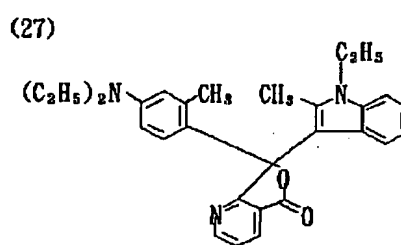
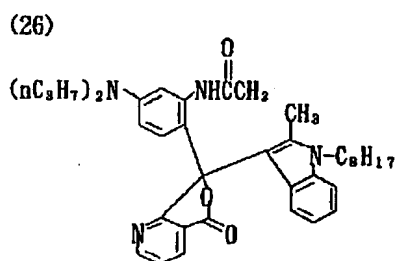
【化6】

【0024】



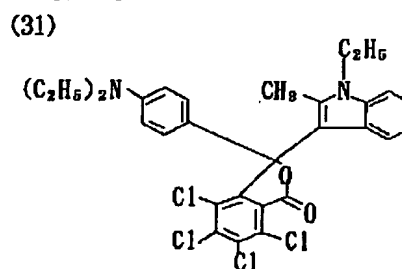
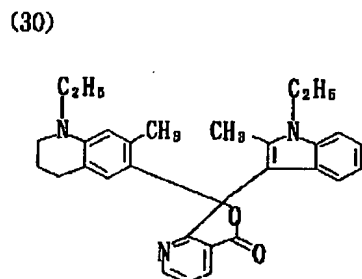
【0025】

【化7】



【0026】

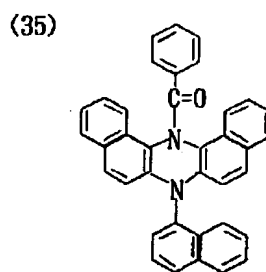
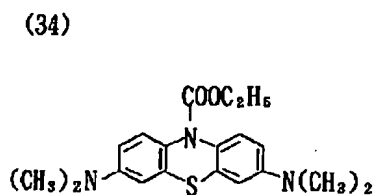
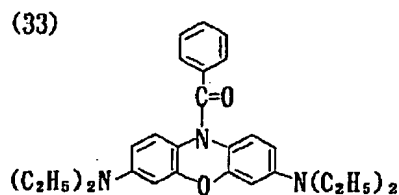
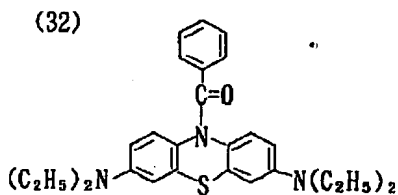
【化8】



【0027】 (4) アシルロイコアジン系

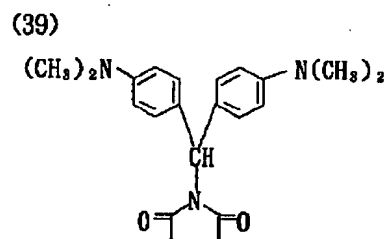
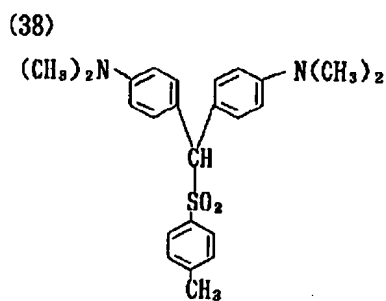
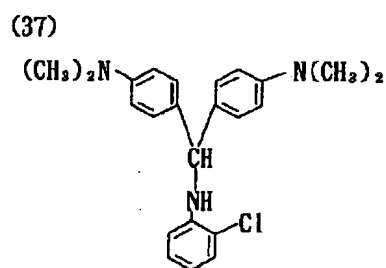
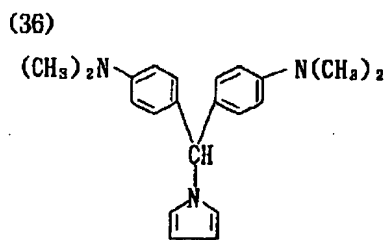
【0028】

【化9】



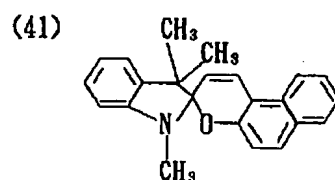
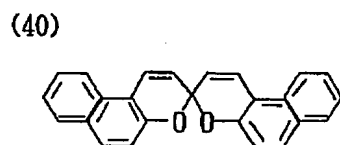
【0029】 (5) ロイコオーラミン系  
【0030】

【化10】



【0031】 (6) スピロピラン系  
【0032】

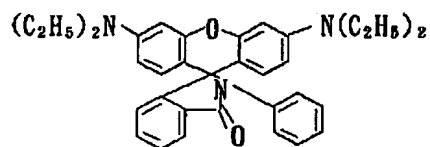
【化11】



【0033】 (7) ローダミンラクタム系  
【0034】  
【化12】



(42)

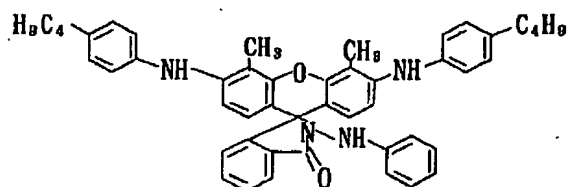


【0035】 (8) トリアリールメタン系

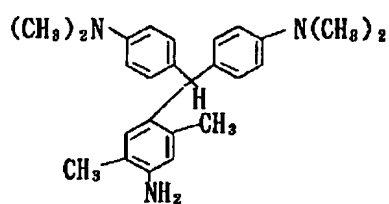
【0036】

【化13】

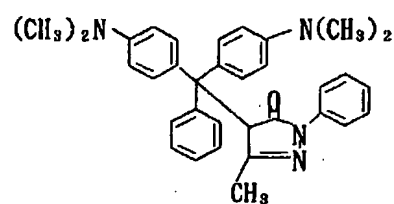
(43)



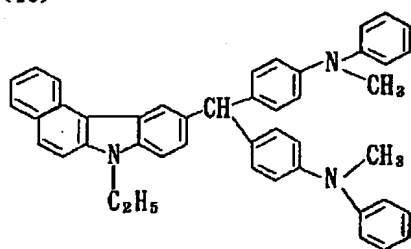
(44)



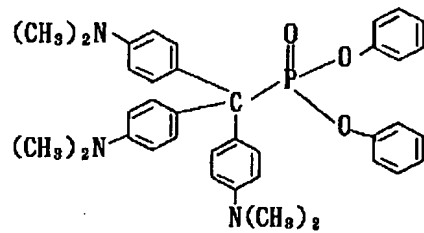
(45)



(46)



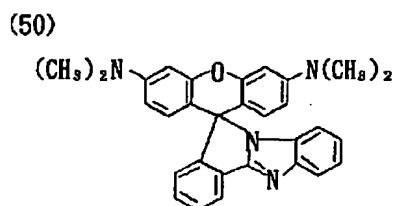
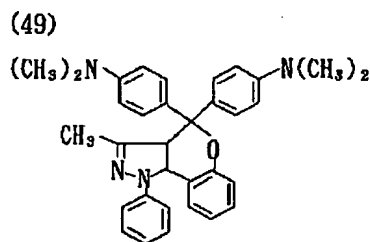
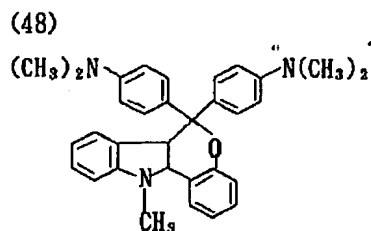
(47)



【0037】 (9) クロメン系

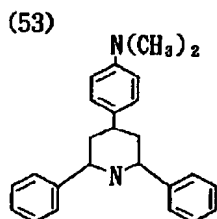
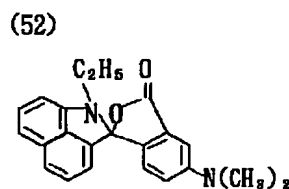
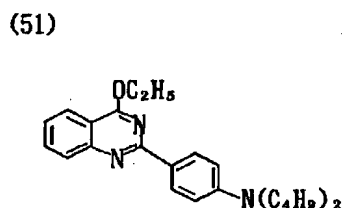
【0038】

【化14】



【0039】(10)その他の系  
【0040】

【化15】

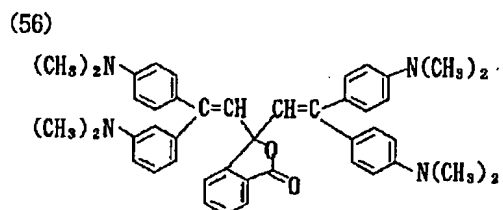
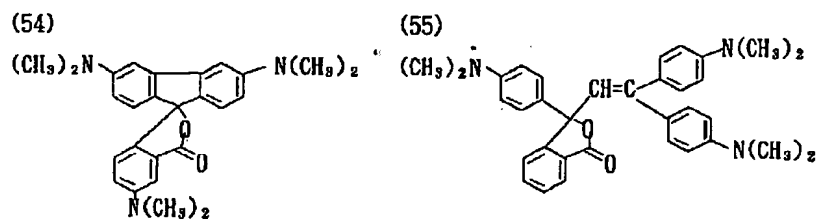


【0041】近年、半導体レーザーなどのレーザー光源が急速に普及しているが、これらの光源を用いた場合には、620nmよりも長波の領域で発色する電子供与性呈色性有機化合物を用いることができる。このような電子供与性呈色性有機化合物のうち2位と3位が環状構造有する2, 6-ジアミノフルオラン化合物については特開平3-14878号、同3-244587号、同4-173288号、p-フェニレンジアミン部を置換基に持つフルオラン化合物については特開昭61-284485号、特開平3-239587号、チオフルオラン化合物については特開昭52-106873号、3, 3-ビス(4-置換アミノフェニル)アザフタリド化合物については特開平5-139026号、同5-179151

号、ビニル基を有するフタリド化合物については特公昭58-5940号、同58-27825号、同62-24365号、フルオレン化合物については特開昭63-94878号、特開平3-202386号、ビニル基を有するスルホニルメタン化合物については特開昭60-230890号、同60-231766号、フェノチアジンあるいはフェノキサジン環を有する化合物については特開昭63-199268号に記載されている。具体例としては下記のような電子供与性呈色性有機化合物を挙げることができる。

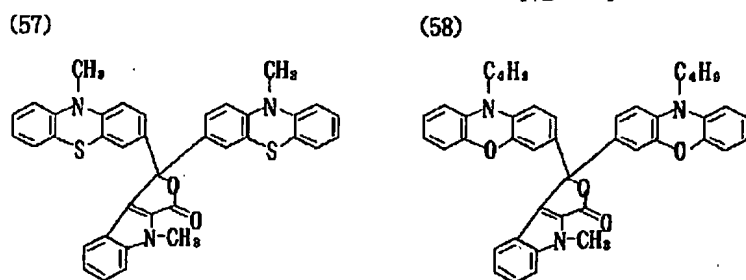
【0042】

【化16】



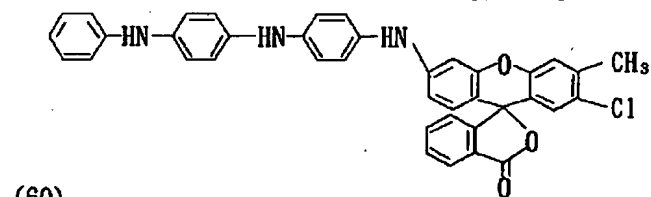
【0043】

【化17】

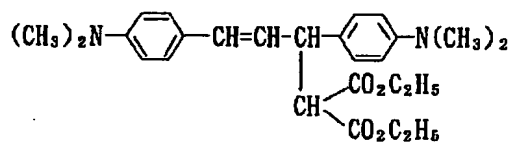


【0044】

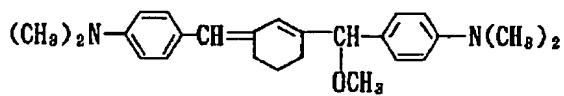
【化18】



(60)



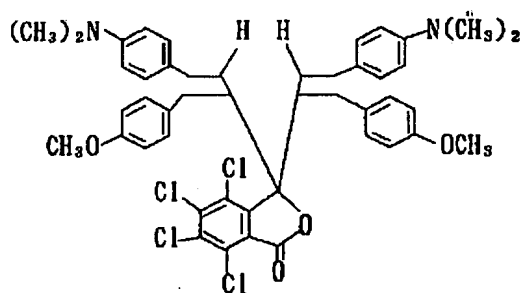
(61)



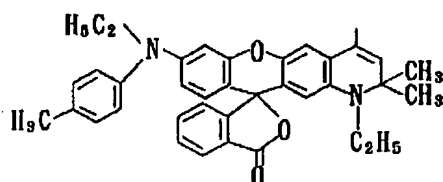
【0045】

【化19】

(62)



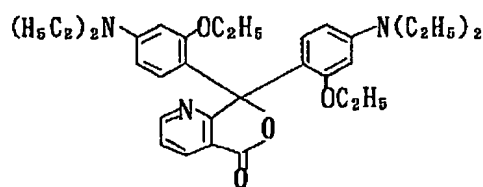
(63)



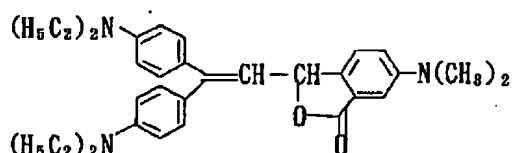
【0046】

【化20】

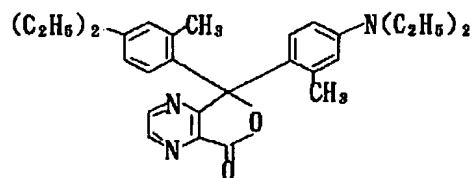
(64)



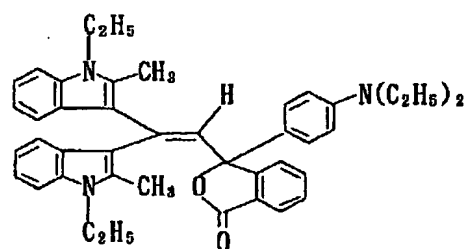
(65)



(66)



(67)



【0047】以上の具体例は、電子供与性呈色性有機化合物の一部であり、本発明に用いられる電子供与性呈色性有機化合物はこれらに限定されるものではない。

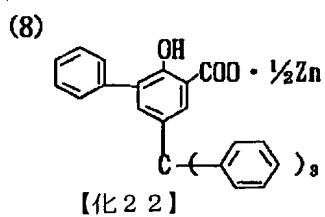
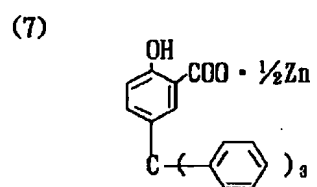
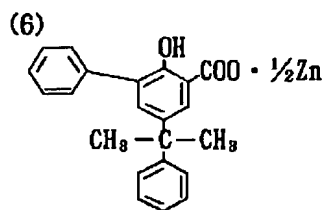
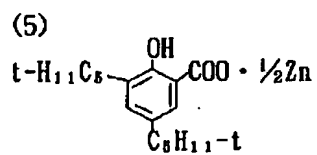
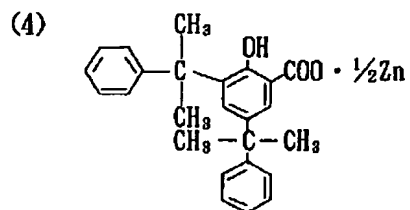
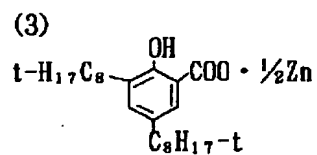
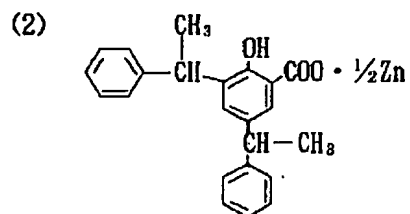
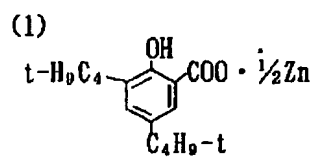
【0048】本発明に用いる顕色剤としては、酸性白土系顕色剤（クレー）、フェノールホルムアルデヒドレジン（例、p-フェニルフェノールホルムアルデヒドレジン）の他、フェノール類、フェノール金属塩類、カルボン酸金属塩類、ベンゾフェノン類、スルホン酸、スルホン酸塩、リン酸類、リン酸金属塩類、酸性リン酸エステル類、酸性リン酸エステル金属塩類、亜リン酸類、亜リン酸金属塩類などの酸性化合物が挙げられる。これらは単独で、または2種以上を混合して用いることができる。これらの顕色剤の中でもフェノール類が好ましい。フェノール類には、一価フェノール、二価フェノールおよび多価フェノールがあり、さらにベンゼン環の置換基としてアルキル基、アリール基、アシル基、アルコ

キシカルボニル基、カルボキシ基及びそのエステル又はアミド基、ハロゲン等を有するもの、及びビス型、トリ型フェノール等がある。電子供与性呈色性有機化合物を呈色せしめるフェノール化合物を以下に例示する。フェノール、*o*-クレゾール、ターシャリーブチルフェノール、*n*-ニルフェノール、*n*-オクチルフェノール、*n*-ドデシルフェノール、*n*-ステアリルフェノール、*p*-クロロフェノール、*p*-ブromoフェノール、*o*-フェニルフェノール、*p*-ヒドロキシ安息香酸*n*-ブチル、*p*-ヒドロキシ安息香酸*n*-オクチル、*p*-ヒドロキシ安息香酸*n*-ドデシル、レゾルシン、没食子酸ドデシル、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4'-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、1-フェニル-1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エチルプロピオネート、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパン、2, 2-チオビス(6-ターシャリーブチル-3-メチルフェノール)、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキ

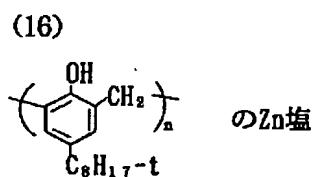
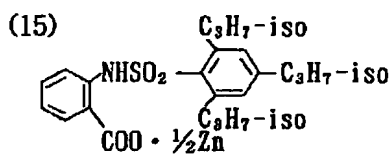
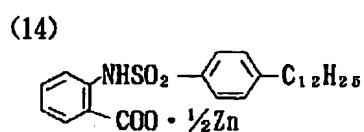
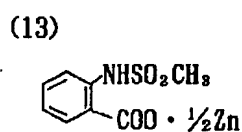
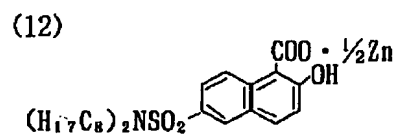
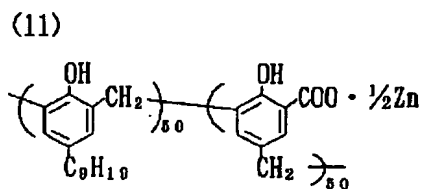
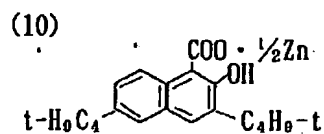
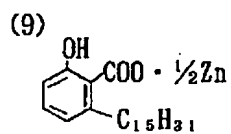
サフルオロプロパン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)*n*-ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)*n*-ヘプタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)*n*-オクタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)*n*-ノナン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)*n*-デカン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)*n*-ドデカン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)*n*-ヘプタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)*n*-ノナン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-4-メチルブタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)*n*-ペンタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)*n*-ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)*n*-ヘプタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)*n*-オクタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)*n*-ノナン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)*n*-ドデカン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)*n*-ヘプタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)*n*-ノナン、1, 1-ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)*n*-ヘキサン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン等があげられる。フェノール類以外の好ましい顕色剤としては以下のものを挙げることができる。

【0049】

【化21】

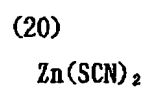
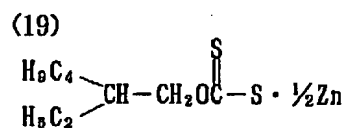
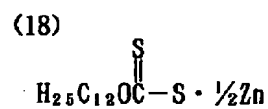
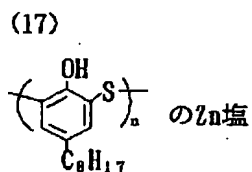


【0050】



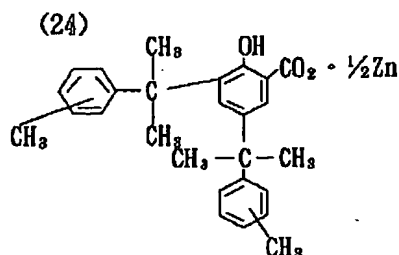
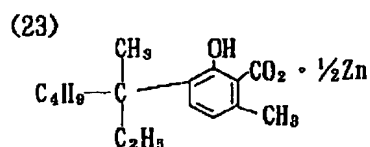
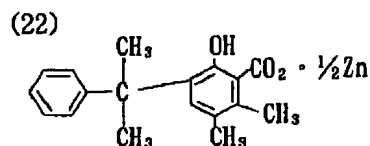
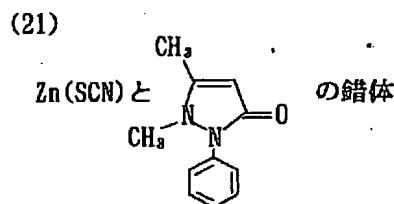
【0051】

【化23】



【0052】

【化24】



【0053】本発明において、上記の電子供与性呈色性化合物と顔色剤とは混合し発色している必要がある。あらかじめ電子供与性呈色性化合物と顔色剤を予め混合し発色したものを塗布液に添加してもよいし、別々に塗布液に添加して塗布液中で発色させてもよい。本発明では、単一の電子供与性呈色性化合物を用いてもよいし、2種以上の電子供与性呈色性化合物を併用してもよい。また2種以上を併用する場合には同一色になる電子供与性呈色性化合物であっても異種の色になる電子供与性呈色性化合物を組み合わせてもよい。必要に応じて幾層かにわたり用いる層によって異なった色になる電子供与性呈色性化合物を用いてもよい。

【0054】また、顔色剤は普通1種類でよいが、2種以上併用してもよい。

【0055】本発明の電子供与性呈色性化合物と顔色剤とによる着色組成物は感光材料のどの層に添加させてもよい。すなわち、感光材料のどの層を本発明でいう着色層にしてもよい。例えば、本発明の着色組成物はイラジエーション防止などの目的でハロゲン化銀乳剤層に添加してもよいし、フィルター染料として保護層に添加してもよい。さらにはハレーション防止の目的で乳剤層の下層または支持体の裏面に添加してもよい。

【0056】本発明の電子供与性呈色性化合物の添加量は1ないし $1 \times 10^4 \text{ mg/m}^2$ であり、好ましくは1ないし $1 \times 10^3 \text{ mg/m}^2$ である。また、本発明の顔色剤の添加量は、添加電子供与性呈色性化合物の0.1ないし10mol当量であり、好ましくは0.5ないし4mol当量である。

【0057】本発明に用いられる消色剤は、芳香族炭化水素類、アルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、アミド類、カルボン酸類、塩基及び塩基プレカーサーより選ばれるが、中でも、芳香族炭化水素類、アルコール類、エステル類、カルボン酸類、ケトン類が好ましい。芳香族炭化水素類の好ましい例としては、ナフタ

レン、ビフェニル、1, 2-ジフェニルエタン、アントラセン、フェナントレン、2-メチルナフタレン、トリフェニルメタン、オルトターフェニル、メタターフェニル、ターフェニルテトラフェニルエチレン、2, 6-ジメチルナフタレン、アズレン、スチルベン、デュレン、ジフェニルアセチレン、ビベンジル等を挙げることができる。アルコール類の好ましい例としては、以下のものを挙げることができる。デカン1-オール、ウンデカン1-オール、ラウリルアルコール、トリデカン1-オール、ミリスチルアルコール、ペンタデカン1-オール、セチルアルコール、ヘプタデカン1-オール、ステアリルアルコール、オクタデカン2-オール、エイコサン1-オール、ドコサン1-オール、6-(パーフルオロ7-メチルオクチル)ヘキサノール、シクロドデカノール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 2-シクロドデカンジオール、ステロール化合物、例えばコレステロール、スチグマステロール、プレグネノロン、メチルアンドロステンジオール、エストラジオール、ベンゾエート、エビアンドロステン、ステノロン、 $\beta$ -シトステロール、プレグネノロン アセテート、 $\beta$ -コレスタロール、5, 16-プレグナジエン-3 $\beta$ -オール-20-オン、5 $\alpha$ -プレグネン-3 $\beta$ -オール-20-オン、5-プレグネン-3 $\beta$ , 17-ジオール-20-オン 21-アセテート、5-プレグネン-3 $\beta$ , 17-ジオール-20-オン 17-アセテート、5-プレグネン-3 $\beta$ , 21-ジオール-20-オン 21-アセテート、5-プレグネン-3 $\beta$ , 17-ジオール ジアセテート、ロコゲニン、チゴゲニン、エスマラゲニン、ヘコゲニン、ジオスゲニン、糖類およびその誘導体(例えばグルコース、サッカロース)、環状構造を有するアルコール類(例えば1, 2: 5, 6-ジイソプロピリデン-D-マンニトール)が挙げられる。本発明に適用するエステル類化合物は下記(a)~(d)に大別される。



(a) 一価の脂肪酸と、脂肪族一価アルコール又は脂環を有する一価のアルコールからなる総炭素数が10以上エステル類

(b) 脂肪族二価又は多価カルボン酸と、脂肪族一価アルコールまたは脂環を有する一価のアルコールからなる総炭素数28以上の多塩基酸エステル類

(c) 脂肪族二価または多価アルコールと一価の脂肪酸からなる総炭素数26以上のエステル類

(d) 芳香環を有する二価アルコールと一価の脂肪酸からなる総炭素数28以上のエステル類

【0058】前記(a)の一価の脂肪酸と、脂肪族一価アルコールまたは脂環を有する1価のアルコールからなる総炭素数が10以上エステル類を以下に例示する。カプリル酸エチル、カプリル酸n-ブチル、カプリル酸n-オクチル、カプリル酸ラウリル、カプリル酸セチル、カプリル酸ステアリル、カプリン酸n-ブチル、カプリン酸n-ヘキシル、カプリン酸ミリスチル、カプリン酸ドコシル、ラウリン酸メチル、ラウリン酸2-エチルヘキシル、ラウリン酸n-デシル、ラウリン酸ステアリル、ミリスチン酸エチル、ミリスチン酸3-メチルブチル、ミリスチン酸2-メチルペンチル、ミリスチン酸n-デシル、ミリスチン酸セチル、ミリスチン酸ステアリル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸ネオペンチル、パルミチン酸n-ノニル、パルミチン酸n-ウンデシル、パルミチン酸ラウリル、パルミチン酸ミリスチル、パルミチン酸セチル、パルミチン酸ステアリル、パルミチン酸シクロヘキシル、パルミチン酸シクロヘキシルメチル、ステアリン酸メチル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸n-プロピル、ステアリン酸n-ブチル、ステアリン酸n-アミル、ステアリン酸2-メチルブチル、ステアリン酸n-ヘキシル、ステアリン酸n-ヘプチル、ステアリン酸3, 5, 5-トリメチルヘキシル、ステアリン酸n-オクチル、ステアリン酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸n-ノニル、ステアリン酸n-デシル、ステアリン酸n-ウンデシル、ステアリン酸ラウリル、ステアリン酸n-トリデシル、ステアリン酸ミリスチル、ステアリン酸n-ペンタデシル、ステアリン酸セチル、ステアリン酸ステアリル、ステアリン酸エイコシル、ステアリン酸n-ドコシル、ステアリン酸シクロヘキシル、ステアリン酸シクロヘキシルメチル、ステアリン酸オレイル、ステアリン酸イソステアリル、1, 2-ヒドロキシステアリン酸n-ブチル、ベヘン酸n-メチル、ベヘン酸n-エチル、ベヘン酸n-プロピル、ベヘン酸イソプロピル、ベヘン酸n-ブチル、ベヘン酸イソブチル、ベヘン酸2-メチルブチル、ベヘン酸n-アミル、ベヘン酸ネオペンチル、ベヘン酸n-ヘキシル、ベヘン酸2-メチルペンチル、ベヘン酸n-ヘプチル、ベヘン酸2-エチルヘキシル、ベヘン酸n-ノニル、ベヘン酸ミリスチル、ベヘン酸n-ウンデシル、ベヘン酸ラウリル、ベヘン酸n-トリデシル、ベヘン酸ミリスチ

ル、ベヘン酸n-ペンタデシル、ベヘン酸セチル、ベヘン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル等がある。

【0059】前記(b)の脂肪族二価又は多価カルボン酸と、脂肪族一価アルコールまたは脂環を有する一価のアルコールからなる総炭素数28以上の多塩基酸エステル類を以下に例示する。シュウ酸ジ-ミリスチル、シュウ酸ジ-セチル、マロン酸ジ-ラウリル、マロン酸ジ-セチル、マロン酸ジ-ステアリル、コハク酸ジ-ラウリル、コハク酸ジ-ミリスチル、コハク酸ジ-セチル、コハク酸ジ-ステアリル、グルタル酸ジ-ラウリル、アジピン酸ジ-ウンデシル、アジピン酸ジ-ラウリル、アジピン酸ジ-n-トリデシル、アジピン酸ジ-ミリスチル、アジピン酸ジ-セチル、アジピン酸ジ-ステアリル、アジピン酸ジ-n-ドコシル、アゼライン酸ジ-n-デシル、アゼライン酸ジ-ラウリル、アゼライン酸ジ-n-トリデシル、セバシン酸ジ-n-ノニル、セバシン酸ジ-ミリスチル、セバシン酸ジ-ステアリル、1, 18-オクタデシルメチレンジカルボン酸ジ-n-ペンチル、1, 18-オクタデシルメチレンジカルボン酸ジ-n-オクチル、1, 18-オクタデシルメチレンジカルボン酸ジ-（シクロヘキシルメチル）、1, 18-オクタデシルメチレンジカルボン酸ジ-ネオペンチル、1, 18-オクタデシルメチレンジカルボン酸ジ-n-ヘキシル、1, 18-オクタデシルメチレンジカルボン酸ジ-n-ヘプチル、1, 18-オクタデシルメチレンジカルボン酸ジ-n-オクチル等がある。

【0060】前記(c)の脂肪族二価及び多価アルコールまたは脂環を有するか2価及び多価アルコールと一価の脂肪酸からなる総炭素数26以上のエステル類を以下に例示する。エチレングリコールジ-ミリスチレート、エチレングリコールジ-パルミテート、エチレングリコールジ-ステアレート、プロピレングリコールジ-ラウレート、プロピレングリコールジ-ミリスチレート、プロピレングリコールジ-パルミテート、ブチレングリコールジ-ステアレート、ヘキシレングリコールジ-ラウレート、ヘキシレングリコールジ-ミリスチレート、ヘキシレングリコールジ-パルミテート、ヘキシレングリコールジ-ステアレート、1, 5-ペンタンジオールジ-ステアレート、1, 2, 6-ヘキサントリオールジ-ミリスチレート、ペンタエリスリトールトリ-ミリスチレート、ペンタエリスリトールテトララウレート、1, 4-シクロヘキサジオールジ-デシル、1, 4-シクロヘキサジオールジ-ミリスチル、1, 4-シクロヘキサジオールジ-ステアリル、1, 4-シクロヘキサジメタノールのジラウレート、1, 4-シクロヘキサジメタノールのジミリスチレート等が挙げられる。

【0061】前記(d)の芳香環を有する二価アルコールと一価の脂肪酸からなる総炭素数28以上のエステル類を以下に例示する。キシレングリコールジ-カプリネート、キシレングリコールジ-n-ウンデカネート、キ

シレングリコールジーラウレート、キシレングリコールジーミリスレート、キシレングリコールジーパルミテート、キシレングリコールジステアレート等が挙げられる。

【0062】次に、ケトン類としては炭素数10以上の化合物が使用され、デカン2-オン、ウンデカン2-オン、ラウロン、ステアロンが挙げられる。カルボン酸類としては炭素数12以上の高級脂肪酸が使用され、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸等が挙げられる。エーテル類として、化合物を次に例示する。ブチルエーテル、ヘキシルエーテル、ジイソプロピルベンジルエーテル、ジフェニルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジフェニルエーテル、等がある。アミド類としては、炭素数10以上の化合物が好ましく使用される。N-メチルラウリン酸アミド、N, N-ジエチルステアリン酸アミド、N, N-ジエチルパルミチン酸アミドを挙げることができる。また、上記に挙げたアルコール、エーテル、ケトン、エステル、アミド、カルボン酸の官能基をあわせもつ化合物も好ましく用いられる。例えばコール酸、リトコール酸、テストステロンおよびコルチゾン、ならびにこれらの誘導体。具体例としては、コール酸、コール酸メチルエステル、リトコール酸、リトコール酸メチルエステル、ヒドロキシコール酸、ヒドロキシコール酸メチルエステル、テストステロン、メチルテストステロン、11 $\alpha$ -ヒドロキシメチルテストステロン、ヒドロコルチゾンが挙げられる。これらのうちでも特に2個以上のヒドロキシル基を有するものが好ましい。塩基及び塩基プレカーサーとしては、有機塩基化合物：例えばグアニジン類；グアニジン、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン等やアミン類；ドデシルアミン等の分子量の大きいアミン、ピペリジン、モルホリン、P-ートルイジン、2-ピコリン、ベンゾグアナミン、1-メチル-N-フェニル-N（フェニルメチル）-4-ピペリジアミン、ジアミノジフェニルメタン、4-（メチルスルファモイル）-スルファニルアニリド、4, 4'-テトラメチルジアミノジフェニルメタン等やスピロアセタール系ジアミン、N-（アミノアルキル）-ラクタム類；やアミン類のグリシジルエーテル付加体；や置換オキサゾリン；例えば、2, 4, 4'-トリメチル-2-オキサゾリン等や分子中に環状構造を有するジアミン；例えば、キシレンジアミン、ジアニシジン、N-アミノプロピルピペリジン等やポリアミン誘導体とアルキレンオキサイドとの反応物；例えばポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン等や4級アンモニウム塩；例えば、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタドデシルアンモニウムクロライド

等やアミド系化合物：例えば、4, 4'-スルホニルピス（アセトアニリド）、p-アミノアセトアニリド、4'-ブトキシ-N-ヒドロキシベンゼンアセトアミド等やエステル系化合物：例えばトリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアリレート、4-フェニルメチルフェノールカルバメート、フタル酸ジフェニル、グルタミン酸- $\gamma$ -アルキルエステル残基を有する重合体等やアルコール性化合物：例えばベンズアセチン、2, 3-ジヒドロ-2, 2-ジメチル-7-ベンゾフラノールメチルカルバメート、カラクトール等やポリアルキレンオキサイド化合物：例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の化合物が好ましい。また、塩基プレカーサーとしては、加熱により脱炭酸する有機酸と塩基の塩、分子内求核置換反応、ロッセン転移、ベックマン転移等の反応によってアミン類を放出する化合物など、加熱により何等かの反応を起こして塩基を放出するものが好ましく用いられる。塩基プレカーサーの具体例としては、グアニジン、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ピペリジン、モルホリン、P-ートルイジン、2-ピコリン等を代表とする塩基の酢酸、トリクロロ酢酸、フェニルスルホン酢酸、4-メチルスルフォニルフェニルスルホン酢酸、4-アセチルアミノメチルプロピオン酸、蔞酸、マレイン酸、コハク酸、フマル酸、炭酸、重炭酸等の塩が好ましい。これらの消色剤は、単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。複数の化合物を併用して用いる場合には、消色を引き起こす温度を調節できる利点がある。このような熱消色性着色組成物中の電子供与性呈色性有機化合物、顕色剤、および消色剤の好ましい配合比は以下の通りである。顕色剤の配合比は、電子供与性呈色性有機化合物1重量部に対して0.1~1.0重量部、さらには1~2重量部に設定することが好ましい。顕色剤が0.1重量部未満の場合には、電子供与性呈色性有機化合物と顕色剤との相互作用による着色が不十分になる。顕色剤が1.0重量部を超える場合には両者の相互作用を十分に阻害することが困難となる。消色剤の配合比は、電子供与性呈色性有機化合物1重量部に対し1~200重量部、さらには5~100重量部に設定することが好ましい。消色剤が1重量部未満では着色状態から消色状態への状態変化を引き起こさせることが困難となる。消色剤が200重量部を超えると着色濃度が低下する。消色剤は、電子供与性呈色性有機化合物と顕色剤からなる着色組成物を含む塗布液に直接添加してもよいし、電子供与性呈色性有機化合物、顕色剤、消色剤を別々に添加して、塗布液中で消色性着色組成物を形成してもよい。また着色組成物または消色剤のどちらか一方をマイクロカプセル中に含有させてもよい。

【0063】これらの電子供与性呈色性有機化合物、顕

色剤からなる着色組成物と消色剤は、室温保存時には分離した状態のため着色状態が維持されるが、加熱すると均一となり、電子供与性呈色性有機化合物と顕色剤との相互作用が断ち切られて消色する。この場合、顕色剤と消色剤の相互作用が強い場合には、冷却された後も着色する事はなく消色状態が維持される。一方、顕色剤と消色剤の相互作用が弱い場合には、冷却後に電子供与性呈色性有機化合物と顕色剤との相互作用が強まり、再び消色剤と分離した状態となるため再び着色する。このような可逆性を抑制する為、加熱時の消色した状態を重合を用いて固定化することで、加熱後の消色状態を非可逆的に保持することができる。

【0064】重合によって消色状態を保持する為には、電子供与性呈色性有機化合物、顕色剤、消色剤のいずれかを重合性化合物にする必要があるが、顕色剤、消色剤の少なくとも一方に重合性基を付与する事が好ましく、使用量が多い消色剤に重合性を付与する事が更に好ましい。以下に好ましい重合性顕色剤および重合性消色剤について説明する。

【0065】重合性顕色剤の、重合性基としては、ラジカル重合可能なビニル基が好ましい。このような顕色剤能を有するラジカル重合可能なビニルモノマーとしては、分子内に酸性基を有するビニルモノマーであり、酸性基としては、カルボン酸、硫酸、スルホン酸、燐酸、フェノール等のいずれでもよい。これらの中ではフェノール基を有する化合物が最も好ましく用いる事ができ、例えば特開昭63-173682号、特開平4-226455号に記載されているヒドロキシ基を有する安息香酸のメタアクリロキシエチルエステルや同様の合成法で合成できるアクリロキシエチルエステルや同59-83693号、同60-141587号、同62-99190号に記載されているヒドロキシ基を有する安息香酸とヒドロキシメチルスチレンとのエステルや欧州特許29323号に記載されているヒドロキシスチレンや特開昭62-167077号、同62-16708号に記載されているハロゲン化亜鉛のN-ビニルイミダゾール錯体や同63-317558号に記載されている顕色剤モノマーを参考にして合成できる様々な化合物が使用できる。

【0066】具体例としては例えば、スチレンスルホンアミノサリチル酸、ビニルベンジルオキシフタル酸、β-メタクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛、β-アクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛、β-アクリロキシエチルオキシ安息香酸、β-メタクリロキシエチルオルセリネート、β-アクリロキシエチルオルセリネート、β-メタクリロキシエトキシフェノール、β-アクリロキシエトキシフェノール、β-メタクリロキシエチルβ-レゾルシネート、β-アクリロキシエチルβ-レゾルシネート、ヒドロキシスチレンスルホン酸-N-エチルアミド、γ-メタクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベン

ゾエート、β-アクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベンゾエート、メタクリロキシメチルフェノール、アクリロキシメチルフェノール、メタクリルアミドプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、β-メタクリロキシエトキシジヒドロキシベンゼン、β-アクリロキシエトキシジヒドロキシベンゼン、γ-スチレンスルホンニルオキシ-β-メタクリロキシプロパニカルボン酸、γ-アクリロキシプロピル-α-ヒドロキシエチルオキシサリチル酸、β-ヒドロキシエトキシカルボニルフェノール、β-メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシシナメート、β-アクリロキシエチル-p-ヒドロキシシナメート、3,5-ジスチレンスルホン酸アミドフェノール、メタクリロキシエトキシフタル酸、アクリロキシエトキシフタル酸、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、アクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、3-β-ヒドロキシエトキシフェノール、β-メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシベンゾエート、β-アクリロキシエチル-p-ヒドロキシベンゾエート、β'-メタクリロキシエチルβ-レゾルシナート、β-メタクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、γ-メタクリロキシプロピル-3-クロロ-4-ヒドロキシベンゾエート、γ-アクリロキシプロピル-3-クロロ-4-ヒドロキシベンゾエート、β-アクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、N,N'-ジ-β-メタクリロキシエチルアミノサリチル酸、N,N'-ジ-β-アクリロキシエチルアミノサリチル酸、N,N'-ジ-β-メタクリロキシエチルアミノスルホンニルサリチル酸、N,N'-ジ-β-アクリロキシエチルアミノスルホンニルサリチル酸などやこれらの金属塩例えば亜鉛塩、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリロキシエタンスルホン酸、メタクリロキシエタンスルホン酸、スチレンスルホン酸等を好ましく用いる事ができる。

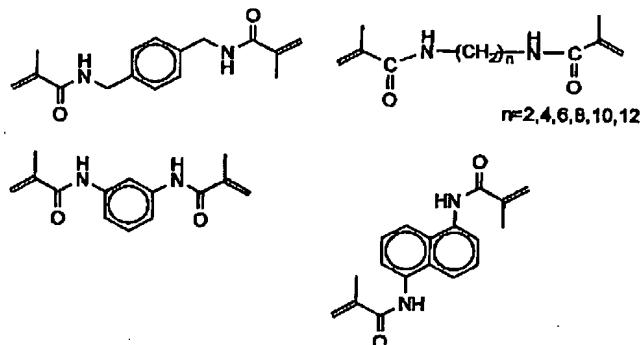
【0067】重合性消色剤も重合性顕色剤と同様に、分子内にラジカル重合可能なビニル基を有するものが好ましい。消色性を有するラジカル重合可能なビニルモノマーとしては、アルコール基、カルボニル基、エステル基、アミド基、エーテル基、カルボキシル基から選ばれる極性基を有するモノマーが好適に用いられる。これらのモノマーを例示すると、分子内にアミド基を有するモノマー；例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、および下式(化25)の化合物、分子内にエステル基を有するモノマー；例えば、トリメチロールプロパンアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングレコールジアクリレートおよび下式(化26)の化合物等、分子内にエーテル基を有するモノマー；例えば、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート

等、分子内にアルコール基を有するモノマー；例えばヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等が挙げられるが、電子供与性無色染料の電子受容性化合物による発色体を消色でき、かつ、ラジカル

重合可能なビニル基を有する化合物ならば上記の例とどまらず何れの化合物を用いてもよい。

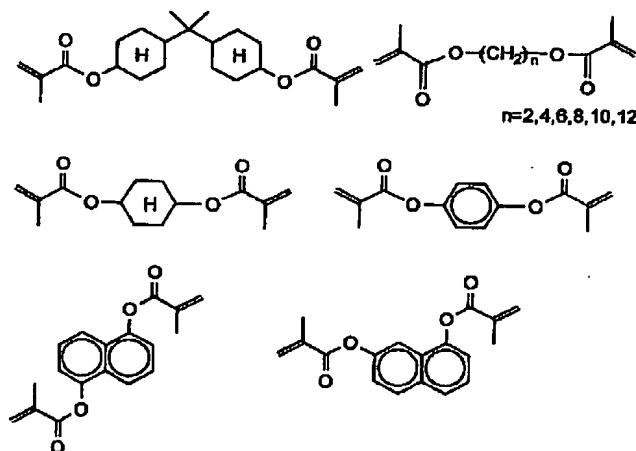
【0068】

【化25】



【0069】

【化26】



【0070】重合を引き起こす為には、熱現像時の熱を利用して熱重合開始剤によって重合を引き起こすか、あるいは熱現像時あるいは熱現像後の冷却前に光を当て、光重合開始剤の作用により重合を引き起こす事が好ましい。

【0071】本発明の熱消色性着色層を用いることができる加熱によりラジカルを発生する熱ラジカル発生剤とは重合開始剤として多くのものが公知であり、「POLYMER HANDBOOK」(Brandrup, Immergut編、Wiley Interscience、1989年刊)などに多数記載されている。本発明には一般的に重合開始剤として使用されている熱ラジカル発生剤が使用可能である。具体的には、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イ

ル)プロパン、アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタンなどのアゾ系開始剤、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエートなどの過酸化化合物系開始剤等が挙げられる。これらの内、保存時の安定性と加熱時の反応性を両立するために適当な分解速度を有しているものが望ましい。好ましい熱ラジカル発生剤の例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、が挙げられる。中でも2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]がより好ましい。

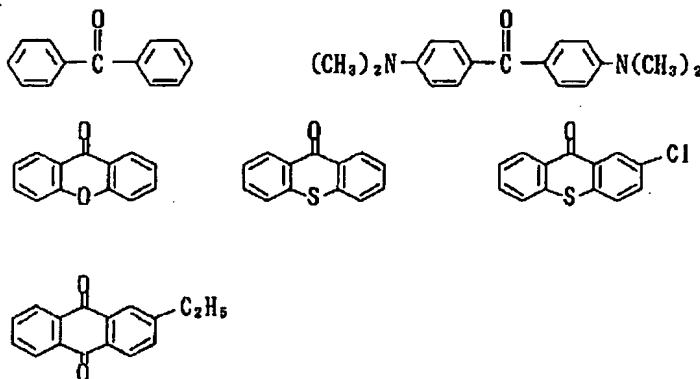
【0072】これらの熱ラジカル発生剤の使用量は、これらの熱ラジカル発生剤を加熱した時に発生するラジカル或いはそれが反応して生じる別のラジカルが染料を消

色させるのに十分な量であることが必要である。一般的には染料との組み合わせで種々の量比で塗布してその適正量を決定するのであるが、概ね染料1モルあたり熱ラジカル発生剤が0.1モル～100モル、好ましくは1モル～10モルが適当である。

【0073】熱ラジカル発生剤は2種以上の物を混合して用いる事もでき、またその添加方法についても制限が無い。

【0074】本発明の熱消色性着色層に用いることができる光照射によりラジカルを発生する光ラジカル発生剤とは多くのものが公知であり、例えば「増感剤」（徳丸克己・大河原信編、講談社サイエンティフィック、1987年刊）に記載されているように、発生するラジカル種や反応機構により、(1)芳香族カルボニル化合物、(2)有機過酸化物、(3)アゾ化合物、(4)電荷移動型というようなタイプに分類できる。以下にそれぞれのタイプにつ

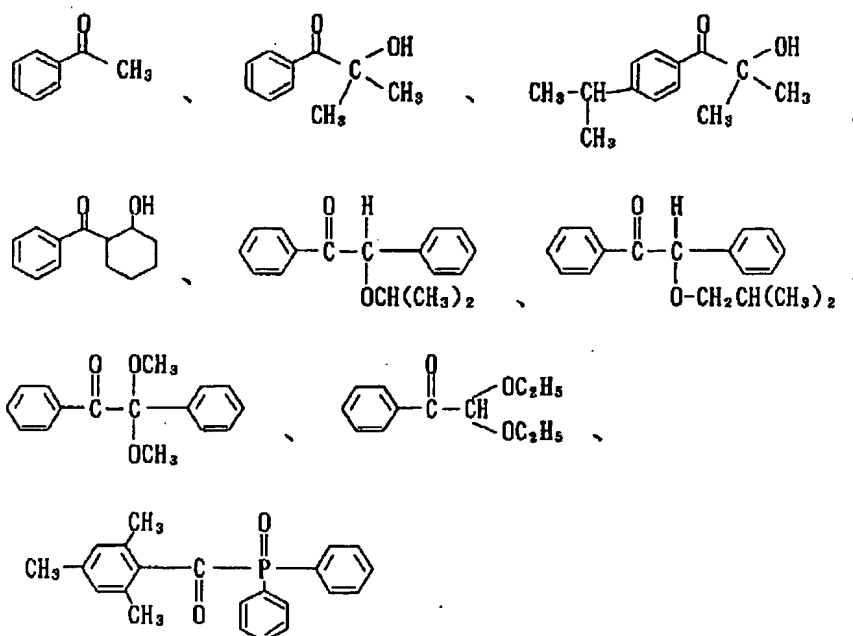
(a)型



【0076】

【化28】

(b)型



【0077】(2)の有機過酸化物は光励起することによ

いて具体的に述べる。

(i)の芳香族カルボニル化合物としては、芳香族ケトン類、アセトフェノン誘導体、ジケトン類、アシルオキシムエステル、アシルホスフィンオキシド類等があり、その励起種の反応性の違いから更に(a)水素引き抜き型と(b)開裂型の2種類に分けられる。(a)の水素引き抜き型はカルボニル化合物の励起三重項状態から近傍の化合物から水素を引き抜いて2種類のラジカルを生成する。これに対して(b)の開裂型はカルボニル化合物の励起三重項状態からNorrish I型の開裂反応を起こして2種のラジカルを発生させるものである。具体的には以下のような化合物が挙げられるが、それらに限定されるものではない。

【0075】

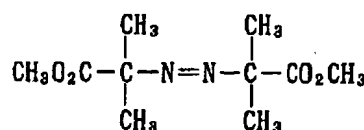
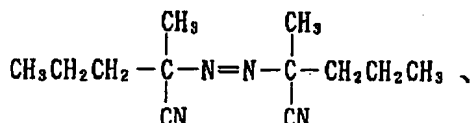
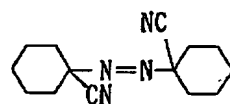
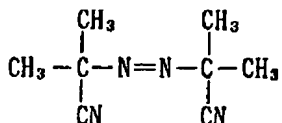
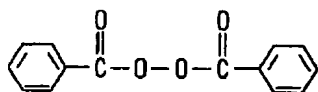
【化27】

ってカルボキシルラジカル、及びそれから脱炭酸したラ

ジカルを発生する。化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0078】

【化29】



【0081】(4)の電荷移動型ラジカル発生剤は、主として芳香族ケトンとアミンを組み合わせる。芳香族ケトンに光励起するとまずアミンから電子移動が起こり、続いてプロトンが移動することによりラジカルが発生する。主な組み合わせを以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0082】本発明においては、光触媒となる物質としては感光性ハロゲン化銀が好ましく、還元可能な銀塩としては有機銀塩が好ましく用いられる。本発明における感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており例えばリサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号および米国特許3,700,458号に記載されている方法を用いることができる。本発明で用いることのできる具体的な方法としては、調製された有機銀塩中にハロゲン含有化合物を添加することにより有機銀塩の銀の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する方法、ゼラチンあるいは他のポリマー溶液の中に銀供給化合物およびハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀粒子を調製し有機銀塩と混合する方法を用いることができる。本発明において好ましくは後者の方法を用いることができる。感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には0.20μm以下、より好ましくは0.01μm以上0.15μm以下、更に好ましくは0.02μm以上0.12μm以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合にはハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。その他正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【0083】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、

【0079】多くのアゾ化合物は熱重合開始剤として知られているが、光ラジカル発生剤としても有効である。化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0080】

【化30】

八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは100:1~2:1、より好ましくは50:1~3:1がよい。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数(ミラー指数)については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い{100}面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数{100}面の比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用したT.Tani;J.Imaging Sci.,29,165(1985年)に記載の方法により求めることができる。感光性ハロゲン化銀のハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀、ヨウ化銀のいずれであっても良いが、本発明においては臭化銀、あるいはヨウ臭化銀を好ましく用いることができる。特に好ましくはヨウ臭化銀であり、ヨウ化銀含有率は0.1モル%以上40モル%以下が好ましく、0.1モル%以上20モル%以下がより好ましい。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、あるいは連続的に変化したものでもよいが、好ましい例として粒子内部のヨウ化銀含有率の高いヨウ臭化銀粒子を使用することができる。また、好ましくはコア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を用いることができる。構造としては好ましくは2~5重構造、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。

【0084】本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスニウム、イリジウム、コバルト、水銀または鉄から選ばれる金属の錯体を

少なくとも一種含有することが好ましい。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を二種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し1nモルから10mモルの範囲が好ましく、10nモルから100 $\mu$ モルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。コバルト、鉄の化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。具体例としては、フェリシアン酸イオン、フェロシアン酸イオン、ヘキサシアノコバルト酸イオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ハロゲン化銀中の金属錯体の含有量は均一でも、コア部に高濃度に含有させてもよく、あるいはシェル部に高濃度に含有させてもよく特に制限はない。

【0085】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩しなくてもよい。

【0086】本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては当業界でよく知られているように硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法を用いることができる。また金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法を用いることができる。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物を用いることができるが、特開平7-128768号等に記載の化合物を使用することができる。テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P=Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、P-Te結合を有する化合物、含Teヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。貴金属増感法に好ましく用いられる化合物としては例えば塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレンアイド、あるいは米国特許2,448,060号、英国特許618,061号などに記載されている化合物を好ましく用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入するこ

とにより還元増感することができる。

【0087】本発明の感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩1モルに対して感光性ハロゲン化銀0.01モル0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましく、0.03モル以上0.25モル以下が特に好ましい。別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0088】本発明のハロゲン化銀調製法としては、有機銀塩の一部の銀を有機または無機のハロゲン化物でハロゲン化するいわゆるハライドーション法も好ましく用いられる。ここで用いる有機ハロゲン化物としては有機銀塩と反応しハロゲン化銀を生成する化合物で有ればいかなるものでもよいが、N-ハロゲノイミド(N-ブロモスクシンイミドなど)、ハロゲン化4級窒素化合物(臭化テトラブチルアンモニウムなど)、ハロゲン化4級窒素塩とハロゲン分子の会合体(過臭化臭化ピリジニウム)などが挙げられる。無機ハロゲン化合物としては有機銀塩と反応しハロゲン化銀を生成する化合物で有ればいかなるものでもよいが、ハロゲン化アルカリ金属またはアンモニウム(塩化ナトリウム、臭化リチウム、沃化カリウム、臭化アンモニウムなど)、ハロゲン化アルカリ土類金属(臭化カルシウム、塩化マグネシウムなど)、ハロゲン化遷移金属(塩化第2鉄、臭化第2銅など)、ハロゲン配位子を有する金属錯体(臭化イリジウム酸ナトリウム、塩化ロジウム酸アンモニウムなど)、ハロゲン分子(臭素、塩素、沃素)などがある。また、所望の有機無機ハロゲン化物を併用しても良い。

【0089】本発明でハライドーションする際のハロゲン化物の添加量としては有機銀塩1モル当たりハロゲン原子として1mモル~500mモルが好ましく、10mモル~250mモルがさらに好ましい。

【0090】本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒(感光性ハロゲン化銀の潜像など)および還元剤の存在下で、80℃あるいはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10~30、好ましくは15~28の)長鎖脂肪酸カルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0~10.0の範囲の錯安定度定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5~70重量%を構成することができる。好ましい有機銀塩はカルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を含む。こ

これらの例は、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を含むがこれらに限定されることはない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟脳酸銀、これらの混合物などを含む。

【0091】メルカプト基またはチオン基を含む化合物の銀塩およびこれらの誘導体を使用することもできる。これらの化合物の好ましい例としては、3-メルカプト-4-フェニル-1, 2, 4-トリアゾールの銀塩、2-メルカプトベンズイミダゾールの銀塩、2-メルカプト-5-アミノチアゾールの銀塩、2-(エチルグリコールアミド)ベンゾチアゾールの銀塩、S-アルキルチオグリコール酸(ここでアルキル基の炭素数は12~22である)の銀塩などのチオグリコール酸の銀塩、ジチオ酢酸の銀塩などのジチオカルボン酸の銀塩、チオアミドの銀塩、5-カルボキシル-1-メチル-2-フェニル-4-チオピリジンの銀塩、メルカプトトリアジンの銀塩、2-メルカプトベンズオキサゾールの銀塩、米国特許4,123,274号に記載の銀塩、例えば3-アミノ-5-ベンジルチオ-1, 2, 4-チアゾールの銀塩などの1, 2, 4-メルカプトチアゾール誘導体の銀塩、米国特許3,301,678号に記載の3-(3-カルボキシエチル)-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオンの銀塩などのチオン化合物の銀塩を含む。さらに、イミノ基を含む化合物も使用することができる。これらの化合物の好ましい例としては、ベンゾトリアゾールの銀塩およびそれらの誘導体、例えばメチルベンゾトリアゾール銀などのベンゾトリアゾールの銀塩、5-クロロベンゾトリアゾール銀などのハロゲン置換ベンゾトリアゾールの銀塩、米国特許4,220,709号に記載のような1,2,4-トリアゾールまたは1-H-テトラゾールの銀塩、イミダゾールおよびイミダゾール誘導体の銀塩などを含む。例えば、米国特許4,761,361号および同4,775,613号に記載のような種々の銀アセチリド化合物をも使用することもできる。

【0092】本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結晶が好ましい。本発明においては短軸0.01 $\mu\text{m}$ 以上0.20 $\mu\text{m}$ 以下、長軸0.10 $\mu\text{m}$ 以上5.0 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、短軸0.01 $\mu\text{m}$ 以上0.15 $\mu\text{m}$ 以下、長軸0.10 $\mu\text{m}$ 以上4.0 $\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の百分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積荷重平均直径の

標準偏差を求める方法があり、体積荷重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積荷重平均直径)から求めることができる。

【0093】本発明に用いることのできる有機銀塩は、好ましくは脱塩をすることができる。脱塩を行う方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、円心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。

【0094】本発明に用いることのできる有機銀塩は粒子サイズの小さい、凝集のない微粒子を得る目的で、分散剤を使用した固体微粒子分散物とする方法が用いられる。有機銀塩を固体微粒子分散化する方法は、分散助剤の存在下で公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル)を用い、機械的に分散することができる。

【0095】有機銀塩を分散剤を使用して固体微粒子化する際には、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体、などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開昭52-92716号、W088/04794号などに記載のアニオン性界面活性剤、特願平7-350753号に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤や、その他ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、あるいはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができる。

【0096】分散助剤は、分散前に有機銀塩の粉末またはウェットケーキ状態の有機銀塩と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのは一般的な方法であるが、予め有機銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して有機銀塩粉末またはウェットケーキとしても良い。分散前後または分散中に適当なpH調整剤によりpHコントロールしても良い。

【0097】機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。



【0098】調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態（例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態）で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。

【0099】本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、感光材料1 $\text{m}^2$ 当たりの量で表して0.1～5 $\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは1～3 $\text{g}/\text{m}^2$ である。

【0100】本発明に用いる還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であってよい。フェニドン、ハイドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。還元剤は、画像形成層を有する面の銀1モルに対して5～50%（モル）含まれることが好ましく、10～40%（モル）で含まれることがさらに好ましい。還元剤の添加層は画像形成層を有する面のいかなる層でも良い。画像形成層以外の層に添加する場合は銀1モルに対して10～50%（モル）と多めに使用することが好ましい。また、還元剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってよい。

【0101】有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の還元剤が特開昭46-6074号、同47-1238号、同47-33621号、同49-46427号、同49-115540号、同50-14334号、同50-36110号、同50-147711号、同51-32632号、同51-1023721号、同51-32324号、同51-51933号、同52-84727号、同55-108654号、同56-146133号、同57-82828号、同57-82829号、特開平6-3793号、米国特許3,667,958号、同3,679,426号、同3,751,252号、同3,751,255号、同3,761,270号、同3,782,949号、同3,839,048号、同3,928,686号、同5,464,738号、独国特許2321328号、欧州特許692732号などに開示されている。例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；例えば4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンズアルデヒドアジンなどのアジン；2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオニル- $\beta$ -フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび／またはヒドラジンの組合せ（例えばハイドロキノンと、ビス（エトキシエチル）ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど）；フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸および $\beta$ -アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸；アジンとスルホンアミドフェノールとの組合せ（例えば、フェノチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど）；エチル- $\alpha$ -シアノ-2-

メチルフェニルアセテート、エチル- $\alpha$ -シアノフェニルアセテートなどの $\alpha$ -シアノフェニル酢酸誘導体；2,2-ジヒドロキシ-1,1-ビナフチル、6,6-ジブromo-2,2-ジヒドロキシ-1,1-ビナフチルおよびビス（2-ヒドロキシ-1-ナフチル）メタンに例示されるようなビス- $\beta$ -ナフトール；ビス- $\beta$ -ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体（例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2,4-ジヒドロキシアセトフェノンなど）の組合せ；3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン；ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロピペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン；2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオンなど；2,2-ジメチル-7- $\alpha$ -ブチル-6-ヒドロキシクロマンなどのクロマン；2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジンなどの1,4-ジヒドロピリジン；ビスフェノール（例えば、ビス（2-ヒドロキシ-3- $\alpha$ -ブチル-5-メチルフェニル）メタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、4,4-エチリデン-ビス（2- $\alpha$ -ブチル-6-メチルフェノール）、1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-3,5,5-トリメチルヘキサンおよび2,2-ビス（3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパンなど）；アスコルビン酸誘導体（例えば、パルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど）；ならびにベンジルおよびピアセチルなどのアルデヒドおよびケトン；3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1,3-ジオン；クロマノール（トコフェロールなど）などがある。特に好ましい還元剤としては、ビスフェノール、クロマノールである。

【0102】本発明の還元剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段（例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど）で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0103】画像を向上させる「色調剤」として知られる添加剤を含むと光学濃度が高くなることがある。また、色調剤は黒色銀画像を形成させるうえでも有利になることがある。色調剤は画像形成層を有する面に銀1モル当たりの0.1～50%（モル）の量含まれることが好ましく、0.5～20%（モル）含まれることがさらに好ましい。また、色調剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってよい。

【0104】有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の色調剤が特開昭46-6077号、同47-10282号、同49-5019号、同49-5020号、同49-91215号、同49-

-91215号、同50-2524号、同50-32927号、同50-67132号、同50-67641号、同50-114217号、同51-3223号、同51-27923号、同52-14788号、同52-99813号、同53-1020号、同53-76020号、同54-156524号、同54-156525号、同61-183642号、特開平4-56848号、特公昭49-10727号、同54-20333号、米国特許3,080,254号、同3,446,648号、同3,782,941号、同4,123,282号、同4,510,236号、英国特許1,380,795号、ベルギー特許841,910号などに開示されている。色調剤の例は、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド；ナフタルイミド（例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド）；コバルト錯体（例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート）；3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカプタン；N-（アミノメチル）アリアルジカルボキシイミド、（例えば、（N,N-ジメチルアミノメチル）フタルイミドおよびN,N-（ジメチルアミノメチル）-ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド）；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤（例えば、N,N'-ヘキサメチレンビス（1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール））、1,8-（3,6-ジアザオクタン）ビス（イソチウロニウムトリフルオロアセテート）および2-トリブロモメチルスルホニル-（ベンゾチアゾール）；ならびに3-エチル-5-〔（3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン）-1-メチルエチリデン〕-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など）との組合せ；フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、または4-（1-ナフチル）フタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体；フタラジンとフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など）との組合せ；キナゾリンジオン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム(III)酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム(III)酸カリウムなど；無機過酸化化合物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過

酸化水素；1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンなどのベンズオキサジン-2,4-ジオン；ピリミジンおよび不斉-トリアジン（例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど）、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体（例えば、3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン、および1,4-ジ(o-クロロフェニル)-3,6-ジメルカプト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン）などがある。

【0105】本発明の色調剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段（例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど）で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0106】本発明における乳剤層のバインダーとしては、よく知られている天然または合成樹脂、例えば、ゼラチン、ポリビニルアセタール、ポリビニルクロリド、ポリビニルアセテート、セルロースアセテート、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネートなどから任意のものを選択することができる。当然ながら、コポリマーおよびターポリマーも含まれる。好ましいポリマーは、ポリビニルブチラール、ブチルエチルセルロース、メタクリレートコポリマー、無水マレイン酸エステルコポリマー、ポリスチレンおよびブタジエン-スチレンコポリマーである。必要に応じて、これらのポリマーを2種またはそれ以上組合せて使用することができる。そのようなポリマーは、成分をその中に保持するのに十分な量で使用される。すなわち、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で使用される。

【0107】本発明における乳剤層のバインダーとしては、疎水性ポリマーを水系溶媒に分散したものを用いても良い。ここでいう水系溶媒とは水または水に70wt%以下の水混和性有機溶剤を混合したものである。水混和性有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどを挙げることができる。具体的な溶媒組成としては、水/メチルアルコール=90/10または70/30または50/50、水/イソプロピルアルコール=90/10、水/ブチルセロソルブ=95/5、水/ジメチルホルムアミド=95/5、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=90/5/5または80/15/5（以上重量比）などがある。

【0108】また、ここでいう「分散」とはポリマーが溶媒に熱力学的に溶解しておらず、ラテックス、ミセル状態、分子分散状態で水系溶媒に分散している状態をい

う。本発明のバインダーとしては、これらポリマーのうち「25℃60%RHにおける平衡含水率」が2wt%以下のものが特に好ましい。平衡含水率の下限には特に制限はないが、好ましくは0.01wt%であり、より好ましくは0.03wt%である。ここで「25℃60%RHにおける平衡含水率」とは25℃60%RHの雰囲気中で調湿平衡に達したポリマーの重量W1と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量W0を用いて次式のように表すことができる。

【0109】「25℃60%RHにおける平衡含水率」=  $\{(W1-W0)/W0\} \times 100$  (wt%)

本発明のポリマーは前述の水系溶媒に分散可能であれば特に制限はないが、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ゴム系樹脂（例えばSBR樹脂、NBR樹脂など）、酢酸ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂などがある。ポリマーとしてはホモポリマー、2種以上のモノマーが重合したコポリマーいずれでも良い。ポリマーとしては直鎖状のものでも分枝状のものでも良い。さらに、ポリマー同士が架橋されているものでも良い。ポリマーの数平均分子量としては1,000~1,000,000、好ましくは3,000~500,000のものが望ましい。数平均分子量が1,000未満のものは一般に塗布後の皮膜強度が小さく、感光材料のひび割れなどの不都合を生じる場合がある。このなかで、上記のSBR樹脂に包含されるものでもあるが、スチレン-ブタジエン共重合体も好ましい。

【0110】本発明に用いられる「スチレン-ブタジエン共重合体」とは、分子鎖中にスチレンとブタジエンを含むポリマーである。スチレン-ブタジエンのモル比は99:1~40:60が好ましい。

【0111】本発明の「スチレン-ブタジエン共重合体」としては、これ以外にメチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸のエステル、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などの酸、またはアクリロニトリル、ジビニルベンゼンなどのその他のビニルモノマーを共重合してもよい。スチレン-ブタジエンは50重量%以上存在することが好ましい。

【0112】本発明で用いられる、スチレン-ブタジエン共重合体の分子量は数平均分子量が2,000~1,000,000、より好ましくは5,000~500,000の範囲が好ましい。

【0113】本発明のスチレン-ブタジエン共重合体は、通常はランダム共重合体であるが、これらの共重合体は直鎖ポリマーでもよいし、枝分れしたものでも架橋したものでもよい。そして、通常、0.01~1 $\mu$ m程度の平均粒径の粒子として用いる。

【0114】本発明のポリマーの具体例としては、アクリル樹脂ではセビアンA-4635、46583、4601（以上ダイセル化学工業（株）製）、Nipol LX811、814、820、

821、857（以上日本ゼオン（株）製）などがあり、ポリエステル樹脂としてはFINETEX ES650、611、679、675、525、801、850（以上大日本インキ化学（株）製）、Wdsize WMS（イーストマンケミカル製）などがある。また、ゴム系（SBR）樹脂ないしスチレン-ブタジエン共重合体の具体例としては、まず以下のようなものがある。

【0115】P-1-S t 70-B u 30-のラテックス (Mn=30000)

P-2-S t 60-B u 37-MAA3-のラテックス (Mn=45000)

P-3-S t 50-B u 40-AN7-AA3-のラテックス (Mn=70000)

P-4-S t 70-B u 20-DVB5-MAA5-のラテックス (Mn=100000)

P-5-S t 50-B u 30-AN15-IA5-のラテックス (Mn=60000)

ここでの略号は以下に示すモノマーから誘導される構成単位を表し、数値は重量%であり、Mnは数平均分子量である。

【0116】St: スチレン、Bu: ブタジエン、MAA: メタクリル酸、

AN: アクリロニトリル、AA: アクリル酸、DVB: ジビニルベンゼン

IA: イタコン酸

さらには、ラックスター3307B、DS-205、602、ラックスターDS203、7132C、DS807（以上大日本インキ化学（株）製）、ニッポール2507、Lx416、Lx433、Lx410、Lx430、Lx435（以上日本ゼオン（株）製）、DL-670、L-5702、1235（以上旭化成工業（株））などがある。

【0117】本発明のバインダーはこれらのポリマーを単独で用いてもよく2種以上混合して用いてもよい。

【0118】本発明において、好ましく用いられるスチレン-ブタジエン共重合体をバインダーとするときの塗布液は上記の溶媒を用い固形分濃度が0.5~12wt%、より好ましくは1~8wt%の範囲とすることが好ましい。

【0119】バインダーの使用量の効果的な範囲は、当業者が適切に決定することができる。少なくとも有機銀塩を保持する場合の目安として、バインダー対有機銀塩の割合は重量比で15:1~1:3、特に8:1~1:2の範囲が好ましい。

【0120】本発明における増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので有ればいかなるものでも良い。増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキシ

ノール色素等を用いることができる。本発明に使用される有用な増感色素は例えばRESEARCH DISCLOSURE Item17643IV-A 項(1978 年12月p. 23)、同Item1831 X項(1979 年8 月p. 437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種レーザーイメージャー、スキャナー、イメージセッターや製版カメラの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

【0121】赤色光への分光増感の例としては、He-Ne レーザー、赤色半導体レーザーやLED などのいわゆる赤色光源に対しては、特開昭54-18726号に記載のI-1 からI-38の化合物、特開平6-75322 号に記載のI-1 からI-35の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1 からI-34の化合物、特公昭55-39818号に記載の色素1 から20、特開昭62-284343 号に記載のI-1 からI-37の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1 からI-34の化合物などが有利に選択される。

【0122】750 ~1400nmの波長領域の半導体レーザー光源に対しては、シアニン、メロシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール、ヘミオキソノールおよびキサンテン色素を含む種々の既知の色素により、スペクトル的に有利に増感させることができる。有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核およびピラゾロン核などの酸性核も含む。上記のシアニンおよびメロシアニン色素において、イミノ基またはカルボキシル基を有するものが特に効果的である。例えば、米国特許第3,761,279号、同第3,719,495号、同第3,877,943号、英国特許第1,466,201号、同第1,469,117号、同第1,422,057号、特公平3-10391号、同6-52387号、特開平5-341432号、同6-194781号、同6-301141号に記載されたような既知の色素から適当に選択してよい。

【0123】本発明に用いられる色素の構造として特に好ましいものは、チオエーテル結合含有置換基を有するシアニン色素(例としては特開昭62-58239号、同3-138638号、同3-138642号、同4-255840号、同5-72659号、同5-72661号、同6-222491号、同2-230506号、同6-258757号、同6-317868号、同6-324425号、特表平7-500926号、米国特許第5,541,054号に記載された色素)、カルボン酸基を有する色素(例としては特開平3-163440号、同6-301141号、米国特許第5,441,899号に記載された色素)、メロシアニン色素、多核メロシアニン色素や多核シアニン色素(特開昭47-6329号、同49-105524号、同51-127719号、同52-80829号、同54-61517号、同59-21484

6号、同60-6750号、同63-159841号、特開平6-35109号、同6-59381号、同7-146537号、同7-146537号、特表平55-50111号、英国特許第1,467,638号、米国特許第5,281,515号に記載された色素)が挙げられる。

【0124】また、J-bandを形成する色素として米国特許第5,510,236号、同第3,871,887号の実施例5記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号が開示されており、本発明に好ましく用いることができる。

【0125】これらの増感色素は単独に用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せおよび強色増感を示す物質はResearch Disclosure176 巻17643(1978年12月発行)第23頁IVのJ 項、あるいは特公昭49-25500号、同43-4933号、特開昭59-19032号、同59-192242号等に記載されている。

【0126】本発明に用いられる増感色素は2種以上を併用してもよい。増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加させるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセロソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

【0127】また、米国特許第3,469,987号明細書等が開示されているように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、この溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号、同44-27555号、同57-22091号等が開示されているように、色素を酸に溶解し、この溶液を乳剤中に添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液として乳剤中へ添加する方法、米国特許第3,822,135号、同第4,006,025号明細書等が開示されているように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中に添加する方法、特開昭53-102733号、同58-105141号が開示されているように親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中に添加する方法、特開昭51-74624号が開示されているように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、この溶液を乳剤中へ添加する方法を用いることもできる。また、溶解に超音波を用いることもできる。

【0128】本発明に用いる増感色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であつてもよい。例えば米国特許第2,735,766号、同第3,628,96

0 号、同第4, 183, 756 号、同第4, 225, 666 号、特開昭58-184142 号、同60-196749 号等の明細書に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または／および脱塩前の時期、脱銀工程中および／または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭58-113920号等の明細書に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならばいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許第4, 225, 666 号、特開昭58-7629 号等の明細書に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせ、例えば粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類を変えて添加してもよい。

【0129】本発明における増感色素の使用量としては感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、感光層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ～1モルが好ましく、 $10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ がさらに好ましい。

【0130】本発明におけるハロゲン化銀乳剤および／または有機銀塩は、カブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対して更に保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許2, 131, 038 号および同2, 694, 716 号に記載のチアゾニウム塩、米国特許2, 886, 437 号および同2, 444, 605 号に記載のアザインデン、米国特許2, 728, 663 号に記載の水銀塩、米国特許3, 287, 135 号に記載のウラゾール、米国特許3, 235, 652 号に記載のスルホカテコール、英国特許623, 448 号に記載のオキシム、ニトロン、ニトロインダゾール、米国特許2, 839, 405 号に記載の多価金属塩、米国特許3, 220, 839 号に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許2, 566, 263 号および同2, 597, 915 号に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許4, 108, 665 号および同4, 442, 202 号に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許4, 128, 557 号および同4, 137, 079 号、同4, 138, 365 号および同4, 459, 350 号に記載のトリアジンならびに米国特許4, 411, 985 号に記載のリン化合物などがある。

【0131】本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、例えば、特開昭50-119624 号、同50-120328 号、同51-121332 号、同54-58022号、同56-70543号、同56-99335号、同59-90842号、同61-129642 号、同62-129845 号、特開平6-208191号、同7-5621号、同7-2781号、同8-15809 号、米国特許5, 340, 712 号、同5, 369, 000 号、同5, 464, 737 号に開示されているような化合物が挙げられる。

【0132】本発明のカブリ防止剤は、溶液、粉末、固

体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段（例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど）で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0133】本発明を実施するために必要ではないが、乳剤層にカブリ防止剤として水銀(II)塩を加えることが有利なことがある。この目的に好ましい水銀(II)塩は、酢酸水銀および臭化水銀である。本発明に使用する水銀の添加量としては、塗布された銀1モル当たり好ましくは1nモル～1mモル、さらに好ましくは10nモル～100μmモルの範囲である。

【0134】本発明における熱現像感光材料は高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有してもよい。本発明の安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許4, 784, 939 号、同4, 152, 160 号、特願平8-151242号、同8-151241号、同8-98051 号などに記載の化合物が挙げられる。本発明の安息香酸類は感光材料のいかなる部位に添加してもよいが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。本発明の安息香酸類の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。本発明の安息香酸類の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本発明の安息香酸類の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり1μモル以上2モル以下が好ましく、1mモル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0135】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0136】本発明にメルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでも良いが、Ar-SM、Ar-S-S-Arで表されるものが好ましい。式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンウムもしくはテルリウム原子を有する芳香環基または縮合芳香環基である。好ましくは、こうした基における複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセリナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナ

ゾリノンである。このような複素芳香環は、例えば、ハロゲン（例えば、BrおよびCl）、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの）およびアルコキシ（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの）からなる置換基群から選択されるものを有してもよい。メルカプト置換複素芳香族化合物としては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2,2'-ジチオビス-ベンゾチアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4,6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

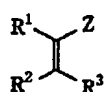
【0137】これらのメルカプト化合物の添加量としては乳剤層中に銀1モル当たり0.001～1.0モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀の1モル当たり0.01～0.3モルの量である。

【0138】本発明における感光層には、可塑剤および潤滑剤として多価アルコール（例えば、米国特許第2,960,404号に記載された種類のグリセリンおよびジオール）、米国特許2,588,765号および同3,121,060号に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許955,061号に記載のシリコン樹脂などを用いることができる。

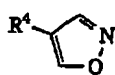
【0139】本発明の熱現像感光材料には超硬調画像形成のために超硬調化剤として、下記式(A)～式(C)で表される置換アルケン誘導体、置換イソオキサゾール誘導体、および特定のアセタール化合物を用いる事ができる。式(A)、式(B)、および式(C)について説明する。

【0140】

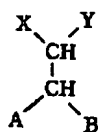
【化31】



式(A)



式(B)



式(C)

【0141】式(A)において $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Zは電子吸性基またはシリル基を表す。式(A)において $R^1$ とZ、 $R^2$ と $R^3$ 、 $R^1$ と $R^2$ 、あるいは $R^3$ とZは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。式(B)において $R^4$ は、置換基を表す。式(C)においてX, Yはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、A, Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。式(C)においてXとY、あるいはAとBは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0142】式(A)で表される化合物について詳しく説明する。

【0143】式(A)において $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Zは電子吸性基またはシリル基を表す。式(A)において $R^1$ とZ、 $R^2$ と $R^3$ 、 $R^1$ と $R^2$ 、あるいは $R^3$ とZは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0144】 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ が置換基を表す時、置換基の例としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子、クロル原子、臭素原子、または沃素原子）、アルキル基（アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチン基等を含む）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基（N-置換の含窒素ヘテロ環基を含む）、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基またはその塩、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4級のアンモニオ基、オキサモイルアミノ基、（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、アシルチオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル

基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、ホスホリル基、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、シリル基、スタニル基等が挙げられる。

【0145】これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0146】式(A)においてZで表される電子吸引性基とは、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が正の値を取りうる置換基のことであり、具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルカンアミド基、スルホンアミド基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、カルボキシ基(またはその塩)、スルホ基(またはその塩)、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、スルホニルオキシ基、またはこれら電子吸引性基で置換されたアリール基等である。ここにヘテロ環基としては、飽和もしくは不飽和のヘテロ環基で、例えばピリジル基、キノリル基、キノキサリニル基、ピラジニル基、ベンゾトリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンツイミダゾリル基、ヒダントイン-1-イル基、スクシンイミド基、フタルイミド基等がその例として挙げられる。

【0147】式(A)においてZで表される電子吸引性基は、さらに置換基を有していてもよく、その置換基としては、式(A)の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ が置換基を表す時に有していてもよい置換基と同じものが挙げられる。

【0148】式(A)において $R^1$ とZ、 $R^2$ と $R^3$ 、 $R^1$ と $R^2$ 、あるいは $R^3$ とZは、互いに結合して環状構造を形成していてもよいが、この時形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくは非芳香族のヘテロ環である。

【0149】次に式(A)で表される化合物の好ましい範囲について述べる。

【0150】式(A)においてZで表されるシリル基として好ましくは、具体的にトリメチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリメチルシリルジメチルシリル基等である。

【0151】式(A)においてZで表される電子吸引性基として好ましくは、総炭素数0~30の以下の基、即ち、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、チオカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、パーフルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、ま

たは任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等であり、さらに好ましくは、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、トリフルオロメチル基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等であり、特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、イミノ基またはカルバモイル基である。

【0152】式(A)においてZで表される基は、電子吸引性基がより好ましい。

【0153】式(A)において $R^1$ 、 $R^2$ 、および $R^3$ で表される置換基として好ましくは、総炭素数0~30の基で、具体的には上述の式(A)のZで表される電子吸引性基と同義の基、およびアルキル基、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ウレイド基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、または置換もしくは無置換のアリール基等が挙げられる。

【0154】さらに式(A)において $R^1$ は、好ましくは電子吸引性基、アリール基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、水素原子またはシリル基である。

【0155】 $R^1$ が電子吸引性基を表す時、好ましくは総炭素数0~30の以下の基、即ち、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、チオカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、ホスホリル基、カルボキシ基(またはその塩)、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、さらにシアノ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、スルファモイル基、カルボキシ基(またはその塩)、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基が好ましい。特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基である。

【0156】 $R^1$ がアリール基を表す時、好ましくは総炭素数6~30の、置換もしくは無置換のフェニル基であり、置換基としては、任意の置換基が挙げられるが、中でも電子吸引性の置換基が好ましい。

【0157】式(A)において $R^1$ は、より好ましくは、電子吸引性基またはアリール基を表す時である。

【0158】式(A)において $R^2$ および $R^3$ で表される置換基として好ましくは、具体的に、上述の式(A)の

Zで表される電子吸引性基と同義の基、アルキル基、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、置換もしくは無置換のフェニル基等である。

【0159】式(A)において $R^2$ および $R^3$ は、さらに好ましくは、どちらか一方が水素原子で、他方が置換基を表す時である。その置換基として好ましくは、アルキル基、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基(特にパーフルオロアルカンアミド基)、スルホンアミド基、置換もしくは無置換のフェニル基、またはヘテロ環基等であり、さらに好ましくはヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基であり、特に好ましくはヒドロキシ基(またはその塩)、アルコキシ基、またはヘテロ環基である。

【0160】式(A)においてZと $R^1$ 、あるいはまた $R^2$ と $R^3$ とが環状構造を形成する場合もまた好ましい。この場合に形成される環状構造は、非芳香族の炭素環もしくは非芳香族のヘテロ環であり、好ましくは5員〜7員の環状構造で、置換基を含めたその総炭素数は1〜40、さらには3〜30が好ましい。

【0161】式(A)で表される化合物の中で、より好ましいものの1つは、Zがシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、イミノ基、またはカルバモイル基を表し、 $R^1$ が電子吸引性基またはアリール基を表し、 $R^2$ または $R^3$ のどちらか一方が水素原子で、他方がヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基を表す化合物である。

【0162】さらにまた式(A)で表される化合物の中で特に好ましいものの1つは、Zと $R^1$ とが非芳香族の5員〜7員の環状構造を形成していて、 $R^2$ または $R^3$ のどちらか一方が水素原子で、他方がヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基を表す化合物である。この時、 $R^1$ と共に非芳香族の環状構造を形成するZとしては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基等が好ましく、また $R^1$ としては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル

基、スルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アシルアミノ基、カルボニルチオ基等が好ましい。

【0163】次に式(B)で表される化合物について説明する。

【0164】式(B)において $R^4$ で表される置換基としては、式(A)の $R^1$ 〜 $R^3$ の置換基について説明したものと同一ものが挙げられる。

【0165】式(B)において $R^4$ で表される置換基は、好ましくは電子吸引性基またはアリール基である。 $R^4$ が電子吸引性基を表す時、好ましくは、総炭素数0〜30の以下の基、即ち、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、ホスホリル基、イミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、さらにシアノ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環基が好ましい。特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、またはヘテロ環基である。

【0166】 $R^4$ がアリール基を表す時、好ましくは総炭素数0〜30の、置換もしくは無置換のフェニル基であり、置換基としては、式(A)の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ が置換基を表す時にその置換基として説明したものと同一ものが挙げられる。

【0167】式(B)において $R^4$ は、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ヘテロ環基、または置換もしくは無置換のフェニル基であり、最も好ましくはシアノ基、ヘテロ環基、またはアルコキシカルボニル基である。

【0168】次に式(C)で表される化合物について詳しく説明する。

【0169】式(C)においてX、Yはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、A、Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環チオ基、ヘテロ環オキシ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。XとY、あるいはAとBは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0170】式(C)においてX、Yで表される置換基としては、式(A)の $R^1$ 〜 $R^3$ の置換基について説明したものと同一ものが挙げられる。具体的には、アルキル基(パーフルオロアルキル基、トリクロロメチル基等を含む)、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、カルバモイル基、チオカルボニル基、アシルオキシ



基、アシルチオ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ホスホリル基、カルボキシ基（またはその塩）、スルホ基（またはその塩）、ヒドロキシ基（またはその塩）、メルカプト基（またはその塩）、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基等が挙げられる。

【0171】これらの基はさらに置換基を有していてもよい。またXとYは、互いに結合して環状構造を形成していてもよく、この場合に形成される環状構造としては、非芳香族の炭素環でも、非芳香族のヘテロ環であってもよい。

【0172】式(C)においてX、Yで表される置換基は、好ましくは総炭素数1~40の、より好ましくは総炭素数1~30の基であり、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、パーフルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、アシルチオ基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アルコキシ基、またはアリール基等が挙げられる。

【0173】式(C)においてX、Yは、より好ましくはシアノ基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシル基、ホルミル基、アシルチオ基、アシルアミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、ホスホリル基、トリフルオロメチル基、ヘテロ環基、または置換されたフェニル基等であり、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルチオ基、アシルアミノ基、チオカルボニル基、ホルミル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、ヘテロ環基、または任意の電子吸引力基で置換されたフェニル基等である。

【0174】XとYが、互いに結合して非芳香族の炭素環、または非芳香族のヘテロ環を形成している場合もまた好ましい。この時、形成される環状構造は5員~7員環が好ましく、その総炭素数は1~40、さらには3~30が好ましい。環状構造を形成するXおよびYとしては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アシルアミノ基、カルボニルチオ基等が好ましい。

【0175】式(C)においてA、Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、

ヘテロ環チオ基、ヘテロ環オキシ基、またはヘテロ環アミノ基を表し、これらは互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0176】式(C)においてA、Bで表される基は、好ましくは総炭素数1~40の、より好ましくは総炭素数1~30の基であり、さらに置換基を有していてもよい。

【0177】式(C)においてA、Bは、これらが互いに結合して環状構造を形成している場合がより好ましい。この時形成される環状構造は5員~7員環の非芳香族のヘテロ環が好ましく、その総炭素数は1~40、さらには3~30が好ましい。この場合に、A、Bが連結した例(-A-B-)を挙げれば、例えば-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-, -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-, -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-, -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-, -S-ph-S-, -N(CH<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-, -N(CH<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-, -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-, -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-, -N(CH<sub>3</sub>)-ph-O-, -N(CH<sub>3</sub>)-ph-S-, -N(ph)-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-等である。

【0178】本発明に用いられる式(A)~式(C)で表される化合物は、ハロゲン化銀に対して吸着する吸着性の基が組み込まれていてもよい。こうした吸着基としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオ尿素基、チオアミド基、メルカプト複素環基、トリアゾール基などの米国特許第4,385,108号、同4,459,347号、特開昭59-195233号、同59-200231号、同59-201045号、同59-201046号、同59-201047号、同59-201048号、同59-201049号、特開昭61-170733号、同61-270744号、同62-948号、同63-234244号、同63-234245号、同63-234246号に記載された基が挙げられる。またこれらハロゲン化銀への吸着基は、プレカーサー化されていてもよい。その様なプレカーサーとしては、特開平2-285344号に記載された基が挙げられる。

【0179】本発明に用いられる式(A)~式(C)で表される化合物は、その中にカプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマーが組み込まれているものでもよい。特にバラスト基が組み込まれているものは本発明の好ましい例の1つである。バラスト基は8以上の炭素数を有する、写真性に対して比較的不活性な基であり、例えばアルキル基、アラキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基などの中から選ぶことができる。またポリマーとしては、例えば特開平1-100530号に記載のものが挙げられる。

【0180】本発明に用いられる式(A)~式(C)で表される化合物は、その中にカチオン性基（具体的に

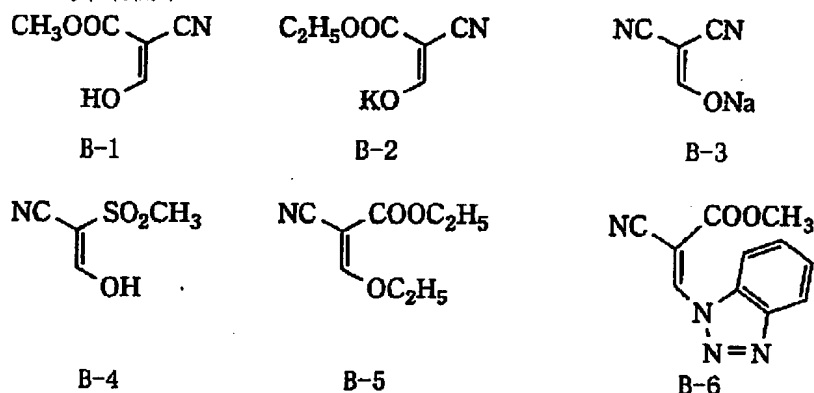
は、4級のアミノ基を含む基、または4級化された窒素原子を含む窒素ヘテロ環基等)、エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、あるいは塩基により解離しうる解離性基(カルボキシ基、スルホ基、アシルスルファモイル基、カルバモイルスルファモイル基等)が含まれていてもよい。特にエチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、あるいは(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基が含まれているものは、本発明の好ましい例の1つである。これらの基の具体例としては、例えば特開平7-234471号、特開平5-333466

号、特開平6-19032号、特開平6-19031号、特開平5-45761号、米国特許4994365号、米国特許4988604号、特開平3-259240号、特開平7-5610号、特開平7-244348号、独国特許4006032号等に記載の化合物が挙げられる。

【0181】次に本発明に用いられる式(A)～式(C)で表される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

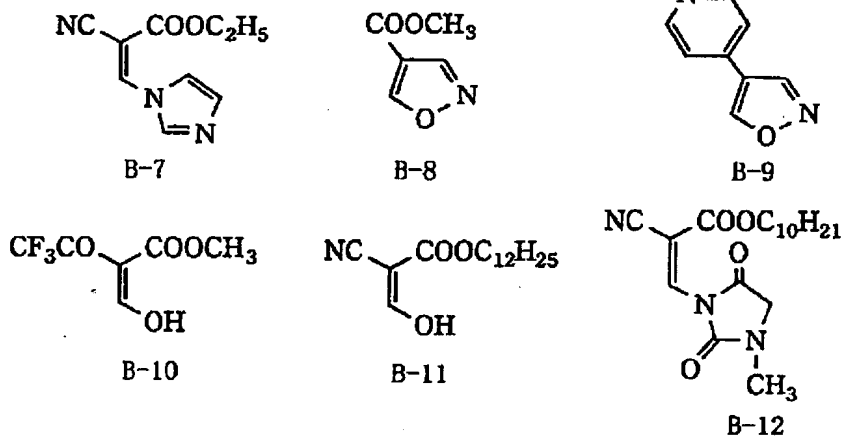
【0182】

【化32】



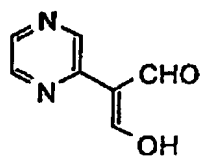
【0183】

【化33】

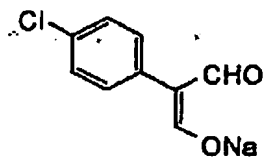


【0184】

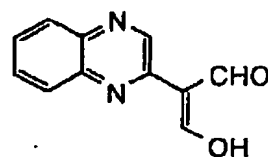
【化34】



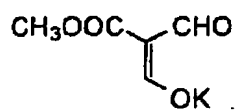
B-13



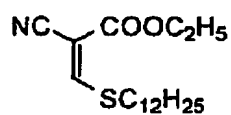
B-14



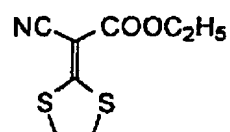
B-15



B-16



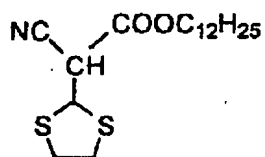
B-17



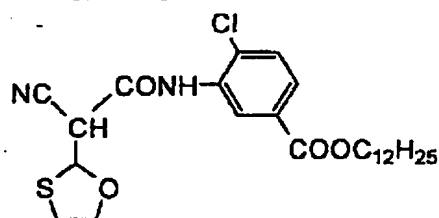
B-18

【0185】

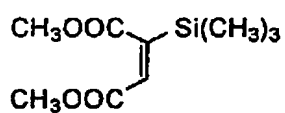
【化35】



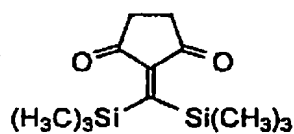
B-19



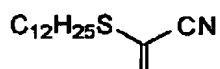
B-20



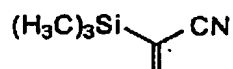
B-21



B-22



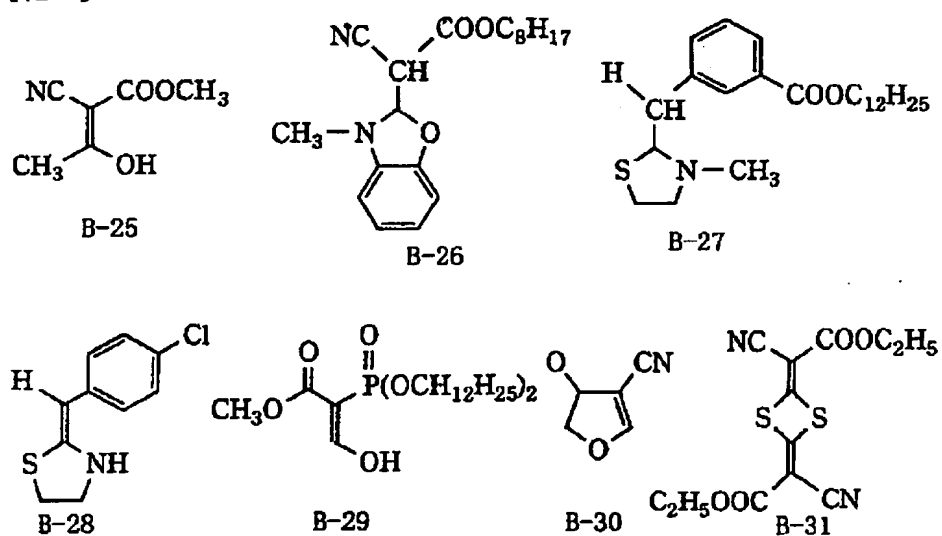
B-23



B-24

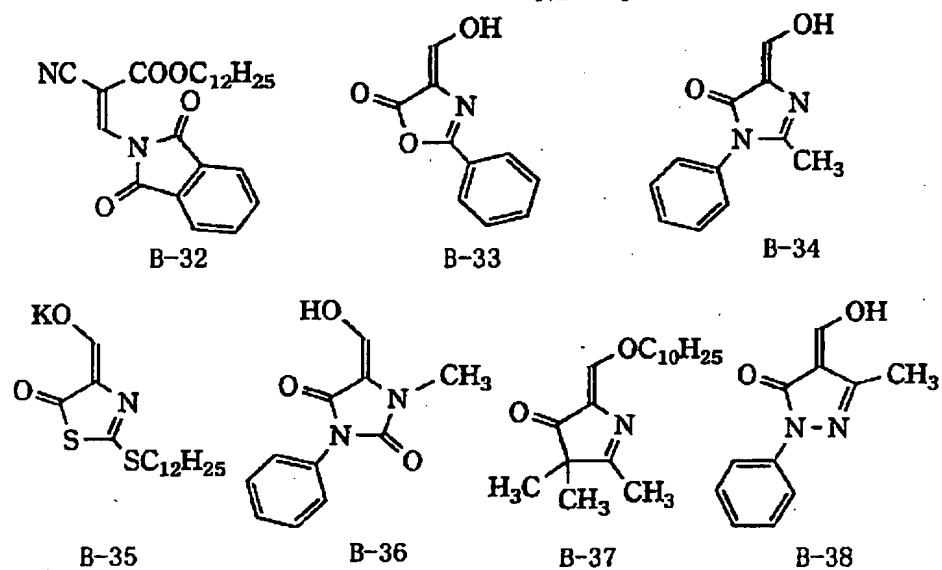
【0186】

【化36】



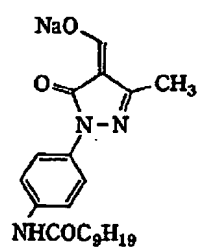
【0187】

【化37】

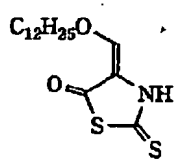


【0188】

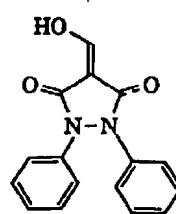
【化38】



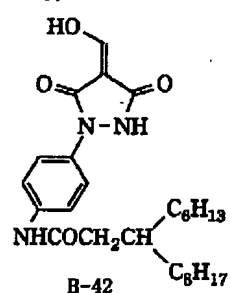
B-39



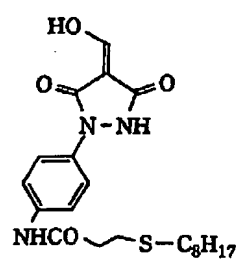
B-40



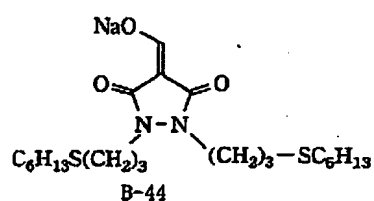
B-41



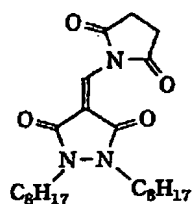
B-42



B-43



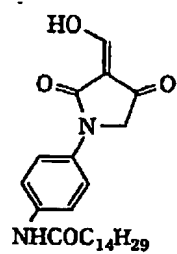
B-44



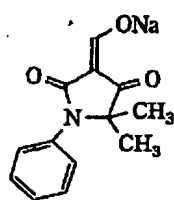
B-45

【0189】

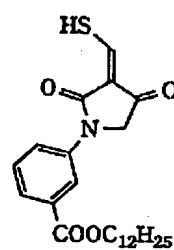
【化39】



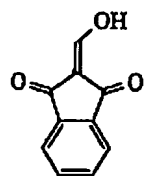
B-46



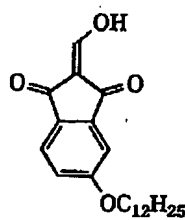
B-47



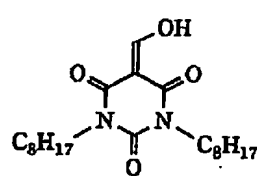
B-48



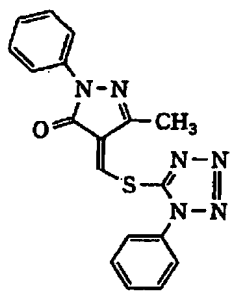
B-49



B-50



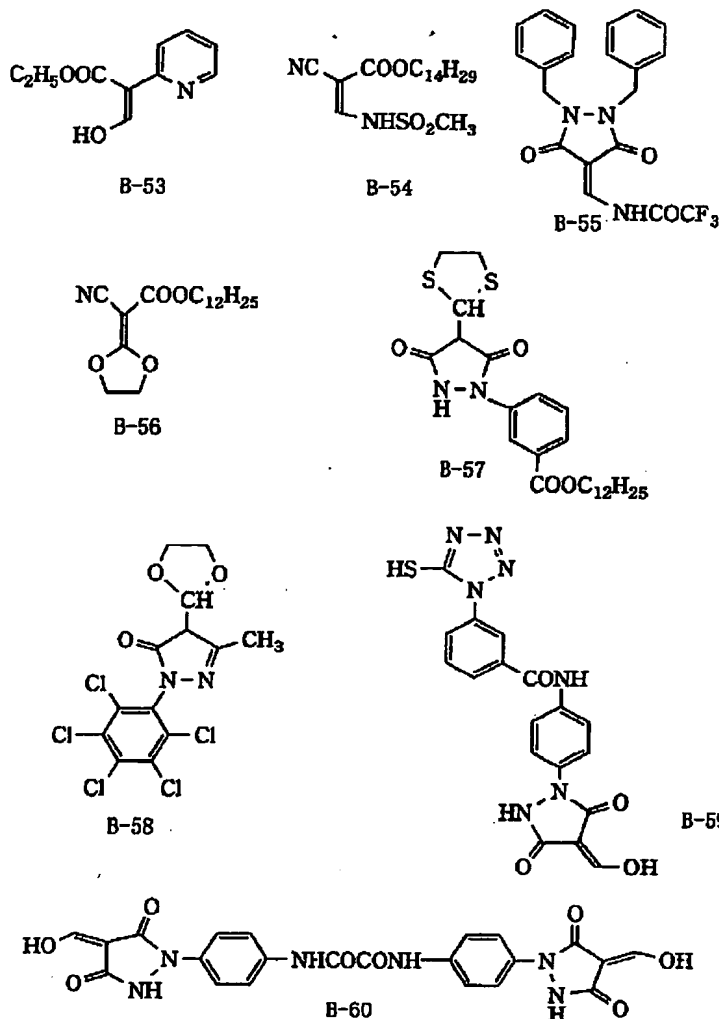
B-51



B-52

【0190】

【化40】



【0191】本発明に用いられる式(A)～式(C)で表される化合物は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

【0192】また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、本発明の式(A)～式

(C)で表される化合物の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0193】本発明に用いられる式(A)～式(C)で表される化合物は、支持体に対して画像形成層側の層、即ち画像形成層あるいはこの層側の他のどの層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接する層に添

加することが好ましい。

【0194】本発明の式(A)～式(C)で表される化合物の添加量は、銀1モルに対し $1 \times 10^{-6}$ ～1モルが好ましく、 $1 \times 10^{-5}$ ～ $5 \times 10^{-1}$ モルがより好ましく、 $2 \times 10^{-5}$ ～ $2 \times 10^{-1}$ モルが最も好ましい。

【0195】式(A)～式(C)で表される化合物は公知の方法により容易に合成することができるが、例えば、米国特許5545515号、米国特許5635339号、米国特許5654130号、国際特許WO-97/34196号、あるいは特願平9-354107号、特願平9-309813号、特願平9-272002号に記載の方法を参考に合成することができる。

【0196】本発明に用いられる式(A)～式(C)で表される化合物は、1種のみ用いても、2種以上を併用しても良い。また上記のもの他に、米国特許5545515号、米国特許5635339号、米国特許5654130号、国際特許WO-97/34196号、米国特許5686228号に記載の化合物、あるいはまた特願平8-279962号、特願平9-228881号、特願平9-273935号、特願平9-354107号、特願平9-309813号、特願平9-29617

4号、特願平9-282564号、特願平9-272002号、特願平9-272003号、特願平9-332388号に記載された化合物を併用して用いても良い。

【0197】さらに本発明においては、特願平9-166628号、特願平8-279957号、特願平9-240511号に記載のヒドラジン誘導体を組み合わせて用いることもできる。さらには下記のとおりヒドラジン誘導体を組み合わせて用いることもできる。即ち、特公平6-77138号に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁、4頁に記載の化合物。特公平6-93082号に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報8頁~18頁に記載の1~38の化合物。特開平6-230497号に記載の一般式

(4)、一般式(5)および一般式(6)で表される化合物で、具体的には同公報25頁、26頁に記載の化合物4-1~化合物4-10、28頁~36頁に記載の化合物5-1~5-42、および39頁、40頁に記載の化合物6-1~化合物6-7。特開平6-289520号に記載の一般式(1)および一般式(2)で表される化合物で、具体的には同公報5頁~7頁に記載の化合物1-1)~1-17)および2-1)。特開平6-313936号に記載の(化2)および(化3)で表される化合物で、具体的には同公報6頁~19頁に記載の化合物。特開平6-313951号に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁~5頁に記載の化合物。特開平7-5610号に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報5頁~10頁に記載の化合物I-1~I-38。特開平7-77783号に記載の一般式(II)で表される化合物で、具体的には同公報10頁~27頁に記載の化合物II-1~II-102。特開平7-104426号に記載の一般式(H)および一般式(Ha)で表される化合物で、具体的には同公報8頁~15頁に記載の化合物H-1~H-44。欧州特許713131A号に記載の、ヒドラジン基の近傍にアニオン性基またはヒドラジンの水素原子と分子内水素結合を形成するノニオン性基を有することを特徴とする化合物で、特に一般式(A)、一般式(B)、一般式(C)、一般式(D)、一般式(E)、一般式(F)で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物N-1~N-30。欧州特許713131A号に記載の一般式(1)で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物D-1~D-55。

【0198】さらに1991年3月22日発行の「公知技術(1~207頁)」(アズテック社刊)の25頁から34頁に記載の種々のヒドラジン誘導体。特開昭62-86354号(6頁~7頁)の化合物D-2およびD-39。

【0199】これらヒドラジン誘導体は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムア

ミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

【0200】また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラジン誘導体の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0201】これらヒドラジン誘導体は、支持体に対して画像形成層側の層、即ち画像形成層あるいはこの層側の他のどの層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

【0202】これらヒドラジン誘導体の添加量は銀1モルに対し $1 \times 10^{-6}$ ~1モルが好ましく、 $1 \times 10^{-5}$ ~ $5 \times 10^{-1}$ モルがより好ましく、 $2 \times 10^{-5}$ ~ $2 \times 10^{-1}$ モルが最も好ましい。

【0203】また、米国特許5,545,515に記載のアクリロニトリル類、具体的にはCN-1~CN-13等を超硬調化剤として用いることができる。

【0204】また、本発明は超硬調画像形成のために、前記の超硬調化剤とともに硬調化促進剤を併用することができる。例えば、米国特許第5,545,505号に記載のアミン化合物、具体的にはAM-1~AM-5、同5,545,507号に記載のヒドロキサム酸類、具体的にはHA-1~HA-11、同5,558,983号に記載のヒドラジン化合物、具体的にはCA-1~CA-6、日本特許特願平8-132836号に記載のオニウム塩類、具体的にはA-1~A-42、B-1~B-27、C-1~C-14などを用いることができる。

【0205】前記の超硬調化剤、およびこれらの硬調化促進剤の合成方法、添加方法、添加量等は、それぞれの前記引用特許に記載されているように行うことができる。

【0206】本発明における感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層としては、いかなる付着防止材料を使用してもよい。付着防止材料の例としては、ワックス、シリカ粒子、スチレン含有エラストマー性ブロックコポリマー(例えば、スチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソプレン-スチレン)、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネートやこれらの混合物などがある。

【0207】本発明における乳剤層もしくは乳剤層の保護層には、本発明の着色層以外に、またはこれらの層が本発明の着色層である場合は併用して、米国特許3,253,921号、同2,274,782号、同2,527,583号および同2,956,879号に記載されているような光吸収物質およびフィルタ染料を使用することができる。また、例えば米国



特許3, 282, 699 号に記載のように染料を媒染することができる。フィルター染料の使用量としては露光波長での吸光度が0.1 ~3 が好ましく、0.2 ~1.5 が特に好ましい。

【0208】本発明における乳剤層もしくは乳剤層の保護層には、艶消剤、例えばデンプン、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、米国特許2, 992, 101 号および同2, 701, 245号に記載された種類のビーズを含むポリマービーズなどを含有することができる。また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかなる方法でも良いが、ベック平滑度が200 秒以上10000 秒以下が好ましく、特に300 秒以上10000 秒以下が好ましい。

【0209】本発明の熱現像写真用乳剤は、支持体上に設けられた一またはそれ以上の層に含有される。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、現像剤（還元剤）およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1 乳剤層（通常は支持体に隣接した層）中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第2 層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許4, 708, 928 号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許4, 460, 681 号に記載されているように、各乳剤層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0210】本発明の感光層は、同時にイラジエーション防止層であってもよい。さらに本発明の感光層は、色調改良、イラジエーション防止の観点から各種染料を含有することができる。これらの感光層は本発明の着色層であっても、また本発明の光ラジカル発生剤を含有しない層であってもかまわないし、更にこれらの層が併設されていてもかまわない。本発明の感光層に用いる染料としてはいかなるものでもよいが、例えばピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチン染料、オキソノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料などが挙げられる。本発明に用いられる好ましい染料としてはアントラキノン染料（例えば特開平5-341441号記載の化合物1 ~9、特開平5-165147号記載の化合物3-6 ~18および3-23~38など）、アゾメチン染料（特開平5-341441号記載の化合物17~47など）、インドアニリン染料（例えば特開平5-289227号記載の化合物11~19、特開平5-341441号記載の化合物47、特開平5-165147号記載の化合物2-10~11など）およびアゾ染料（特開平5-341441号記載の化合物10~16）が挙げ

られる。これらの染料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でも良い。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に感光材料1 m<sup>2</sup>当たり1 μg 以上1g以下の範囲で用いることが好ましい。

【0211】本発明においてはアンチハレーション層を感光層に対して光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層は所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5 以上2以下の露光波長の吸収であり、かつ処理後の可視領域における吸収が0.001 以上0.5 未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001 以上0.3 未満、特に好ましくは0.001 以上0.1 以下の光学濃度を有する層であることが好ましい。本発明では本発明の着色層とは別層にアンチハレーション層を設けることができる。該層に使用されるハレーション防止染料は波長範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記アンチハレーション層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でも良い。例えば以下に挙げるものが開示されているが本発明はこれに限定されるものではない。単独の染料としては特開昭59-56458号、特開平2-216140号、同7-13295号、同7-11432号、米国特許5, 380, 635 号記載、特開平2-68539 号公報第13頁左下欄1 行目から同第14頁左下欄9 行目、同3-24539 号公報第14頁左下欄から同第16頁右下欄記載の化合物があり、処理で消色する染料としては特開昭52-139136 号、同53-132334号、同56-501480号、同57-16060号、同57-68831号、同57-101835 号、同59-182436 号、特開平7-36145 号、同7-199409号、特公昭48-33692号、同50-16648号、特公平2-41734 号、米国特許4, 088, 497 号、同4, 283, 487 号、同4, 548, 896 号、同5, 187, 049 号がある。なお本発明の着色層がハレーション防止層であるである場合、上記染料を併用してもよい。

【0212】本発明における熱現像感光性材料は、支持体の一方の側に少なくとも1 層のハロゲン化銀乳剤を含む感光層（乳剤層）を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0213】本発明において片面感光材料は、搬送性改良のためにマット剤を添加しても良い。マット剤は、一般に水に不溶性の有機または無機化合物の微粒子である。マット剤としては任意のものを使用でき、例えば米国特許1, 939, 213 号、同2, 701, 245 号、同2, 322, 037 号、同3, 262, 782 号、同3, 539, 344 号、同3, 767, 448 号等の各明細書に記載の有機マット剤、同1, 260, 772 号、同2, 192, 241 号、同3, 257, 206 号、同3, 370, 951 号、同3, 523, 022 号、同3, 769, 020 号等の各明細書に記載の無機マット剤など当業界で良く知られたものを用いることができる。例えば具体的にはマット剤として用いること

のできる有機化合物の例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド-澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチンおよびコアセルベート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなど好ましく用いることができる。無機化合物の例としては二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀、ガラス、珪藻土などを好ましく用いることができる。上記のマット剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マット剤の大きさ、形状に特に限定はなく、任意の粒径のものをを用いることができる。本発明の実施に際しては $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $30\ \mu\text{m}$ の粒径のものをを用いるのが好ましい。また、マット剤の粒径分布は狭くても広くても良い。一方、マット剤は感光材料のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マット剤作製時あるいは複数のマット剤の混合により、粒径、形状および粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

【0214】本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が250秒以下10秒以上が好ましく、さらに好ましくは180秒以下50秒以上である。

【0215】本発明において、マット剤は感光材料の最外面層もしくは最外面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0216】本発明においてバック層の好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマーおよびコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレン-無水マレイン酸）、コポリ（スチレン-アクリロニトリル）、コポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）およびポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、

ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。バインダーは水もしくは有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0217】本発明においてバック層は、同時にアンチハレーション層であってもよく、所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の吸収であり、かつ処理後の可視領域における吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満、特に好ましくは0.001以上0.1以下の光学濃度を有する層であることが好ましい。また、バック層に用いるハレーション防止染料の例としては前述のアンチハレーション層と同じである。

【0218】米国特許4,460,681号および同4,374,921号に示されるような裏面抵抗性加熱層（backside resistive heating layer）を本発明の感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。

【0219】本発明の感光層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としては、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などに記載されているポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などに記載されているエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などに記載されているビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

【0220】本発明には塗布性、帯電改良などを目的として界面活性剤を用いても良い。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭62-170950号、米国特許5,380,644号などに記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号、特開昭63-188135号などに記載のフッ素系界面活性剤、米国特許3,885,965号などに記載のポリシロキ酸系界面活性剤、特開平6-301140号などに記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0221】本発明に用いられる溶剤の例としては新版溶剤ポケットブック（オーム社、1994年刊）などに挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。また、本発明で使用する溶剤の沸点としては $40^{\circ}\text{C}$ 以上 $180^{\circ}\text{C}$ 以下のものが好ましい。

【0222】本発明の溶剤の例としてはヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、1,1,1-トリクロロエタン、テトラヒドロフラン、トリエチルアミン、チオフェン、トリフルオロエタノール、パーフルオロペンタン、キシレン、*n*-ブタノール、フェノール、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、炭酸ジエチル、クロロベンゼン、ジブチルエーテル、アニソール、エチレングリコールジエチルエーテル、*N,N*-ジメチルホルムアミド、モルホリン、

プロパンスルトン、パーフルオロトリブチルアミン、水などが挙げられる。

【0223】本発明における熱現像用写真乳剤は、種々の支持体上に被覆させることができる。典型的な支持体は、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ（エチレンテレフタレート）フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ（ビニルアセタール）フィルム、ポリカーボネートフィルムおよび関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などを含む。可撓性基材、特に、部分的にアセチル化された、もしくはバライタおよび／または $\alpha$ -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数2～10の $\alpha$ -オレフィンのポリマーによりコートされた紙支持体が、典型的に用いられる。このような支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。

【0224】本発明における感光材料は、帯電防止または導電性層、例えば、可溶性塩（例えば塩化物、硝酸塩など）、蒸着金属層、米国特許2,861,056号および同3,206,312号に記載のようなイオン性ポリマーまたは米国特許3,428,451号に記載のような不溶性無機塩などを含む層などを有してもよい。

【0225】本発明における熱現像感光材料を用いてカラー画像を得る方法としては特開平7-13295号10頁左欄43行目から11左欄40行目に記載の方法がある。また、カラー染料画像の安定剤としては英国特許1,326,889号、米国特許3,432,300号、同3,698,909号、同3,574,627号、同3,573,050号、同3,764,337号および同4,042,394号に例示されている。

【0226】本発明における熱現像写真乳剤は、浸漬コーティング、エアナイフコーティング、フローコーティングまたは、米国特許2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作により被覆することができる。所望により、米国特許2,761,791号および英国特許837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0227】本発明における熱現像感光材料の中に追加の層、例えば移動染料画像を受容するための染料受容層、反射印刷が望まれる場合の不透明化層、保護トップコート層および光熱写真技術において既知のプライマー層などを含むことができる。本発明の感光材料はその感光材料一枚のみで画像形成できることが好ましく、受像層等の画像形成に必要な機能性層が別の感光材料となら

ないことが好ましい。

【0228】本発明の感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては1～180秒が好ましく、10～90秒がさらに好ましい。

【0229】本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。

【0230】本発明の感光材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。この干渉縞発生防止技術としては、特開平5-113548号などに開示されているレーザー光を感光材料に対して斜めに入光させる技術や、W095/31754号などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。

【0231】本発明の感光材料を露光するにはSPIE vol. 169 Laser Printing 116-128頁(1979)、特開平4-51043号、W095/31754号などに開示されているようにレーザー光が重なるように露光し、走査線が見えないようにすることが好ましい。

#### 【0232】

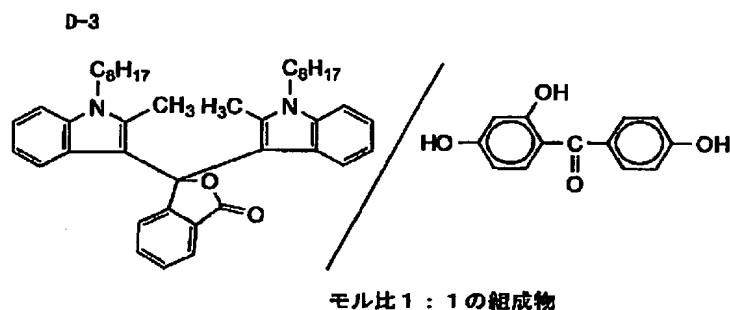
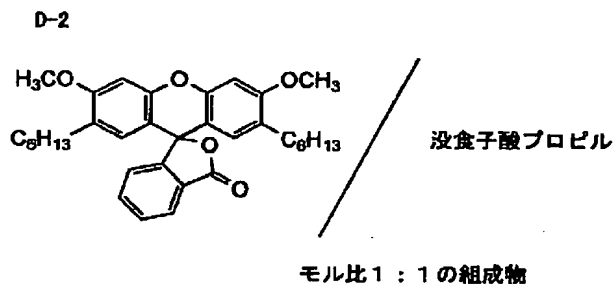
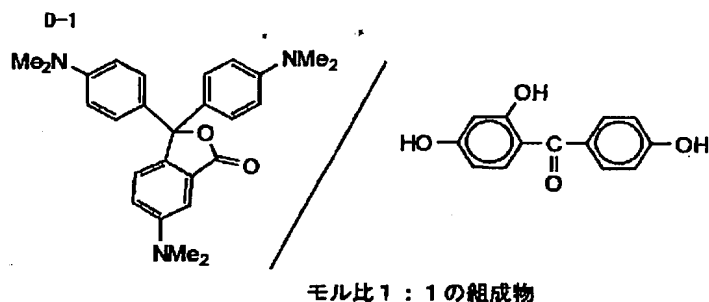
【実施例】以下に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例1

##### 試料101の調製

（着色乳化物の調製）着色組成物(D-1)100mg、および消色剤としてメチルアンドロステンジオール1gを酢酸エチル20mlを用いて均一に混合した。次にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの5%水溶液2.5mlとゼラチン15.44gを加え、更に水を加えて総量を60gとした。これをディゾルバーを用いて5分間乳化分散し、着色乳化物を作製した。該乳化物を着色組成物の塗布量が40mg/m<sup>2</sup>になるように、下塗りを施した厚み127 $\mu$ mの三酢酸セルロースフィルム上に塗布した(試料101)。これと全く同様にして着色組成物D-2、D-3を用いた着色乳化物を作製し、試料102、103を作成した。これらの試料を140℃で20秒間加熱して着色組成物の吸収残存率を調べた。結果を表1に示す。

#### 【化41】



【0233】

【表1】

表1		
試料 No.	吸収極大における 吸収残存率(%)	備 考
101	5	本発明
102	4	本発明
103	5	本発明

【0234】本発明のサンプル101～103はいずれも室温で復色は認められなかった。結果より加熱することにより効率よく着色組成物を消色させることができることが明らかになった。

【0235】実施例2

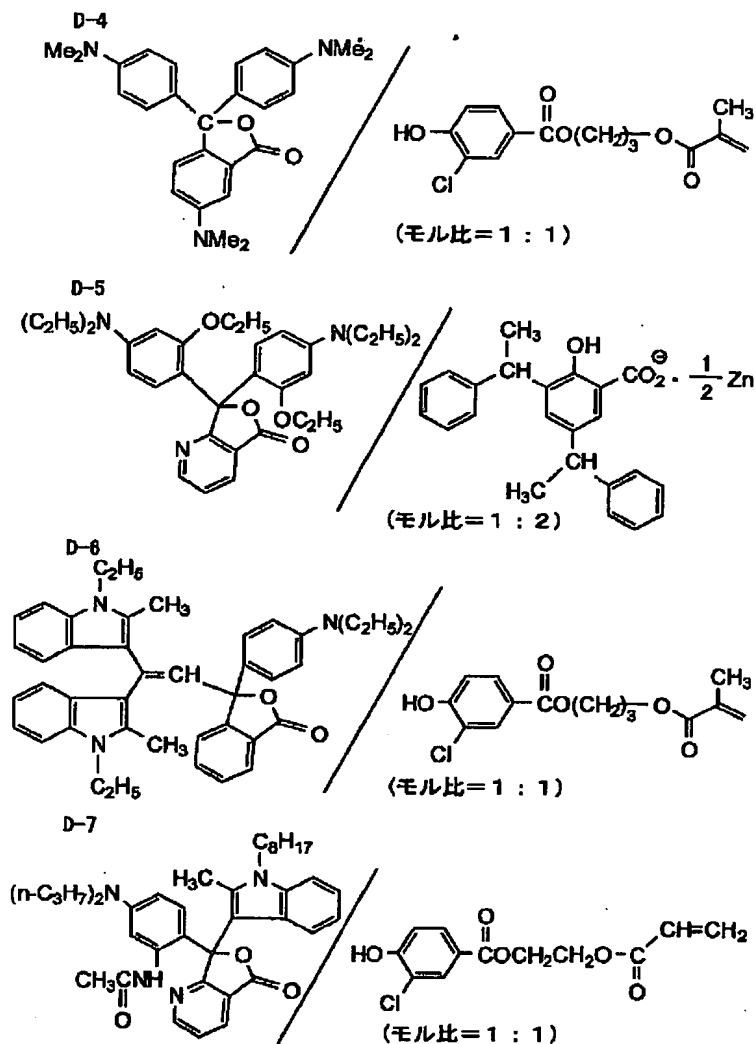
(着色乳化物の調製) 着色組成物 (D-4) 54mg、熱ラジカル発生剤 (R-1) 120mg、及び消泡剤 (S-1) 250mg を酢酸エチル 15.4ml に加熱溶解し

た。次にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの5%水溶液2.5mlとゼラチン15.44gを加え、更に水を加えて総量を60gとした。これをディゾルバーにて5分間乳化分散し、着色乳化物aを作成した。着色組成物 (D-4) を等モルの着色組成物 (D-5)、(D-6)、(D-7) に変えた以外は着色乳化物aと全く同様にして作成した着色乳化物をそれぞれ着色乳化物b、c、dとした。また熱ラジカル発生剤 (R-2) を添加せずに、それ以外は着色乳化物aと全く同様にして調製した着色乳化物を着色乳化物eとした。

【0236】熱ラジカル発生剤 (R-1) を添加する代りに光ラジカル発生剤 (P-1) を120mg添加した以外は着色乳化物aと全く同様にして調製した着色乳化物を着色乳化物fとした。

【0237】

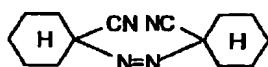
【化42】



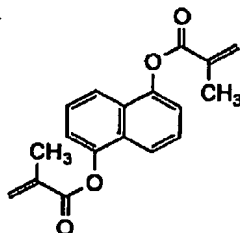
【0238】

【化43】

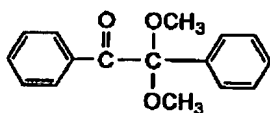
R-1



S-1



P-1



【0239】 (試料201の調製) 着色乳化物aを着色

組成物の塗布量が $40\text{ mg/m}^2$ となるように下塗りを施した厚み $127\text{ }\mu\text{m}$ の三酢酸セルロースフィルム支持体上に塗布した。これと全く同様に着色分散液b～fを支持体上に塗布し、試料202～206を調製した。これらに対してサンプルを $120^\circ\text{C}$ で30秒間熱現像して着色組成物の吸収残存率を室温にて調べた。また、サンプルfについては $120^\circ\text{C}$ で30秒間加熱後、膜面温度が $80^\circ\text{C}$ 以上の状態で、 $2000\text{ W}$ 高周波点灯型超高压水銀灯(大日本スクリーン社製プリンターP627GA)から紫外光で30秒間露光した。サンプルは同様に着色組成物の吸収残存率を調べた。結果を表2に示す。

【0240】

【表2】

表 2

試料 No.	吸収最大における 吸収残存率(%)	備 考
201	3	本発明
202	4	"
203	2	"
204	2	"
205	94°	比較例
206	6	本発明

＊ 加熱により一度は消色するが、室温まで冷えてくると復色した。

【0241】これから消色剤に熱ラジカル発生剤や光ラジカル発生剤を併用することで効率よく着色組成物を復色することなく消色させることができることが明らかになった。

#### 【0242】実施例3

(ハロゲン化銀粒子の調製) 水700ml にフタル化ゼラチン22g および臭化カリウム30mgを溶解して温度35℃にてpHを5.0 に合わせた後、硝酸銀18.6g および硝酸アンモニウム0.9gを含む水溶液159ml と臭化カリウムおよび沃化カリウムを92:8のモル比で含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。ついで、硝酸銀55.4g および硝酸アンモニウム2gを含む水溶液476ml および六塩化イリジウム酸二カリウムを10 $\mu$ モル/リットルと臭化カリウムを1モル/リットルで含む水溶液pAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で30分間かけて添加した後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン1gを添加し、さらにpHを下げて凝集沈降させ脱塩処理をした。その後、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg8.2に調製し沃臭化銀粒子(沃素含量コア8モル%、平均2モル%、平均サイズ0.05 $\mu$ m、投影面積変動係数8%、(100)面比率88%の立方体粒子)の調製を終えた。

【0243】こうして得たハロゲン化銀粒子を60℃に昇温して銀1モル当たりチオ硫酸ナトリウム85 $\mu$ モルと2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニルジフェニルフォスフィンセレニドを11 $\mu$ モル、15 $\mu$ モルのテルル化合物、塩化金酸3.5 $\mu$ モル、チオシアン酸270 $\mu$ モルを添加し、120分間熟成した後30℃に急冷してハロゲン化銀乳剤を得た。

【0244】(有機酸銀乳剤の調製) ステアリン酸7g、

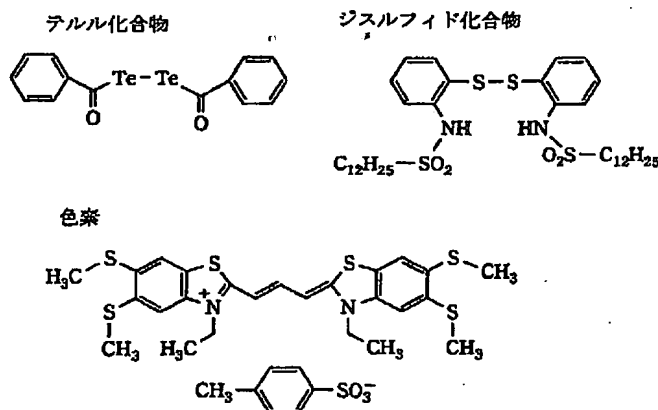
アラキジン酸4g、ベヘン酸36g、蒸留水850mlを90℃で激しく攪拌しながら1N-NaOH水溶液187mlを添加し60分反応させ、1N-硝酸65mlを添加した後、50℃に降温した。次いで、より激しく攪拌しながらN-ブロモスクシンイミド0.62gを添加し、10分後にあらかじめ調製したハロゲン化銀粒子をハロゲン化銀量が6.2mモルとなるように添加した。さらに、硝酸銀21gの水溶液125mlを100秒かけて添加し、そのまま10分間攪拌し続け、N-ブロモスクシンイミド0.62gを添加しさらに10分放置した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が30 $\mu$ S/cmになるまで水洗した。こうして得た固形分にポリ酢酸ビニルの0.6重量%の酢酸ブチル溶液150gを加え攪拌し、攪拌を止めて放置し油層と水層に分離させ含まれる塩と共に水層を除去し油層を得た。次ぎに、この油層にポリビニルブチラール(電気化学工業(株)製デンカブチラール#3000-K)の2.5wt%2-ブタノン溶液80gを添加し攪拌した。さらに、過臭化臭化ピリジニウム0.1mモルと臭化カルシウム二水和物0.15mモルを0.7gメタノールとともに添加した後、2-ブタノン200gとポリビニルブチラール(モンサント社製BUTVARTM B-76)の59gを添加しホモジナイザーで分散し、有機酸銀塩乳剤(平均短径0.04 $\mu$ m、平均長径1 $\mu$ m、変動係数30%の針状粒子)を得た。

【0245】(乳剤層塗布液の調製) 上記で得た有機酸銀乳剤に銀1モル当たり以下の量となるように各薬品を添加した。25℃でフェニルチオスルホン酸ナトリウム10mg、80mgの色素、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾール2g、4-クロロベンゾフェノン-2-カルボン酸21.5gと2-ブタノン580g、ジメチルホルムアミド220gを攪拌しながら添加した。次いで、5-トリプロモメチルスルフォニル-2-メチルチアゾール8g、2-トリプロモメチルスルフォニルベンゾチアゾール6g、4,6-ジトリクロメチル-2-フェニルトリアジン5g、ジスルフィド化合物を2g、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン155g、メガファックスF-176P(大日本インキ化学工業(株)製フッ素系界面活性剤)1.1g、2-ブタノン590g、メチルイソブチルケトン10gを攪拌しながら添加した。

【0246】なお、上記において用いた化合物の構造式は以下のとおりである。

【0247】

【化44】



【0248】(乳剤面保護層塗布液) CAB171-15S (イーストマンケミカル(株)製酢酸酪酸セルロース)75g、4-メチルフタル酸5.7g、テトラクロロフタル酸無水物1.5g、フタラジン12.5g、テトラクロロフタル酸5.1g、0.3gのメガファックスF-176P、シルデックスH31(洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ3 $\mu$ m)2g、sumidur N3500(住友バイエルウレタン社製ポリイソシアネート)6gを2-ブタノン3070gと酢酸エチル30gに溶解したものを調製した。

【0249】(バック面保護層塗布液)ゼラチン10g、ポリメチルメタクリレート(平均粒径7 $\mu$ m)0.6g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4g、X-22-2809(信越シリコン(株)製シリコン化合物)0.9gを水500gに溶解しバック面保護層塗布液を得た。

【0250】(熱現像感光材料の調製)両面にゼラチン下塗りを施した厚さ175 $\mu$ mの着色ポリエチレンテレフタレート支持体の一方に、実施例2で得た着色乳化物a、b、c、d及びeを吸収極大での吸光度が0.5になるように塗布した。それぞれの試料の着色組成物を塗布したのとは反対側の面に乳剤層塗布液を銀が2.3g/m<sup>2</sup>となるように塗布した後、乳剤層と反対側の面に乾燥厚さが0.9 $\mu$ mとなる流量のバック面保護層塗布液を塗布した。さらに、乳剤面上に乳剤面保護層塗布液を乾燥厚さ2 $\mu$ mとなるように塗布して、熱現像感光材料301~305を作成した。また、該支持体に着色乳化物を塗布しないこと以外は熱現像感光材料301と全く同様にして、熱現像感光材料306を作成した。こうし

て得られた塗布試料である感光材料の平滑度(J. TAPPI紙パルプ試験法No. 5記載の王研式平滑度測定を用いベック平滑度を調べた)は乳剤面900~1100秒、バック面70~100秒の範囲であった。また、塗布試料中乳剤層塗布面の溶剤残存量をガスクロマトグラフィーで測定したところ、塗布物重量基準で40~200ppmの2-ブタノンと40~120ppmの酢酸ブチルが検出された。

【0251】上記のようにして作成した熱現像感光材料301~306に対し、以下の評価を行った。

【0252】(写真性の評価)635nm半導体レーザー感光計で感光材料を露光した後、感光材料を120℃で30秒間処理(現像)して、得られた画像の評価を濃度計により行った。測定の結果は、Dmin(かぶり)、感度(Dminより1.0高い濃度を与える露光量の比の逆数)で評価した。感度については感光材料301の感度を100とした。

【0253】(鮮鋭性評価)635nm半導体レーザー感光計で辺が1cmの正方形を露光したときの濃度が2.5となる露光量を露光量xおよび0.5となる露光量を露光量yとしたとき、短辺100 $\mu$ m長辺1cmの長方形の長辺が接するように露光量xと露光量yで交互に露光した領域の最大濃度と最低濃度をマイクロデンシトメーターで測定し、この最大濃度と最低濃度の差を2で除したものを鮮鋭度とした。ここで鮮鋭度が大きいほど鮮鋭性に優れることになる。結果を表3に示す。

【0254】

【表3】

熱現像感光材料	Dmin	感 度	鮮鋭度	染料の吸収残存率(%)
301	0.15	100	0.88	2
302	0.14	97	0.92	1
303	0.15	97	0.96	3
304	0.17	88	0.85	4
305	0.29	100	0.87	95
306	0.16	100	0.44	—

【0255】表3から明らかなように、本発明の熱現像

感光材料301~304は比較の感光材料306に比

べ、鮮鋭性に優れており、Dminと感度は同等である。このとき比較の感光材料305では残色が極めて大きいため画像が見づらく実用上問題が大きかった。

【0256】このように本発明に従う熱により消色する着色層を用いれば、ドライ処理感光材料の画質向上に有効で、写真性への影響が少ない消色性ハレーション防止層を設けることが出来ることがわかった。

#### 【0257】実施例4

(熱現像感光材料の調製)

(有機酸銀乳剤Aの調製) ベヘン酸933gを12リットルの水に添加し90℃に保ちながら、水酸化ナトリウム48g、炭酸ナトリウム63gを1.5リットルの水に溶解したものを添加した。30分撹拌した後50℃とし、N-ブロモサクシイミド1%水溶液1.1リットルを添加し、次いで硝酸銀17%水溶液2.3リットルを撹拌しながら徐々に添加した。さらに液温を35℃とし、撹拌しながら臭化カリウム2%水溶

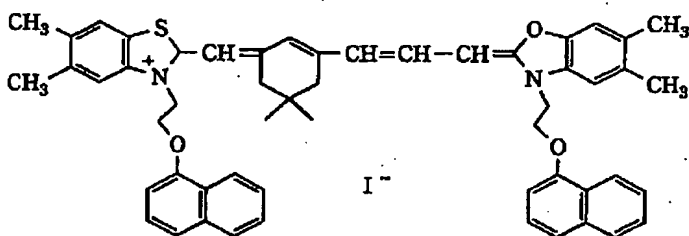
液1.5リットルを2分間かけて添加した後30分間撹拌し、N-ブロモサクシイミド1%水溶液2.4リットルを添加した。この水系混合物に撹拌しながら1.2重量%ポリ酢酸ビニルの酢酸ブチル溶液3300gを加えた後10分間静置し2層に分離させ水層を取り除き、さらに残されたゲルを水で2回洗浄した。こうして得られたゲル状のベヘン酸銀および臭化銀の混合物をポリビニルブチラール(電気化学工業(株)製デンカブチラール#3000-K)の2.6%2-ブタノン溶液1800gで分散し、さらにポリビニルブチラール(日本モンサント(株)製Butvar B-76)600g、イソプロピルアルコール300gと共に分散し有機酸銀塩乳剤(平均短径0.05 $\mu$ m、平均長径1.2 $\mu$ m、変動係数25%の針状粒子)を得た。

【0258】実施例4に用いた化合物を以下に示す。

【0259】

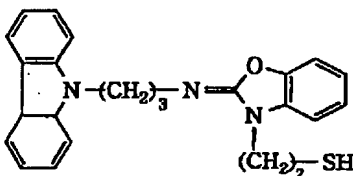
【化45】

増感色素A

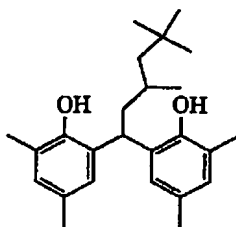
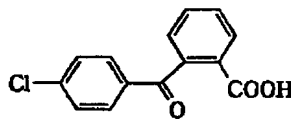


(4-1)

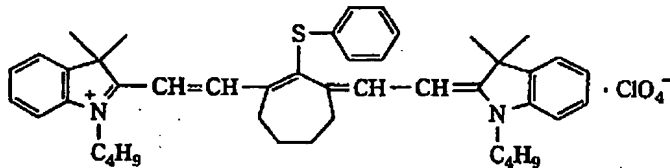
(4-2)



(4-3)



(4-4)

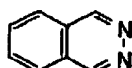


【0260】

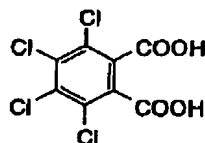
【化46】



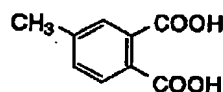
(4-5)



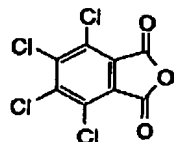
(4-6)



(4-7)

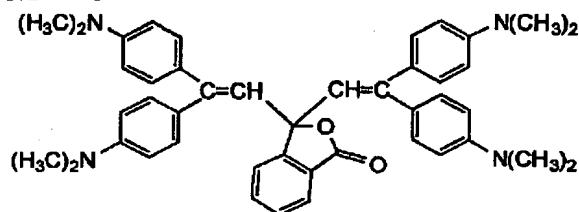


(4-8)



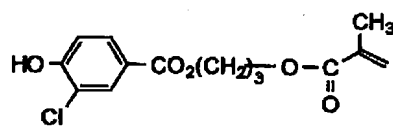
【0261】

【化47】



D-8

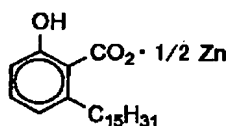
上記電子供与性呈色性有機化合物と



のモル比1 : 1の組合せ

D-9

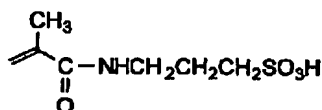
上記電子供与性呈色性有機化合物と



のモル比1 : 1の組合せ

D-10

上記電子供与性呈色性有機化合物と

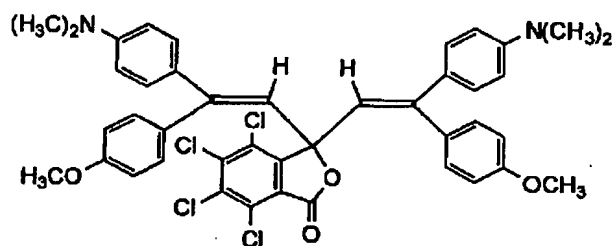


のモル比1 : 1の組合せ

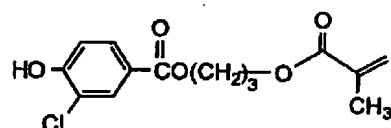
【0262】

【化48】

D-11

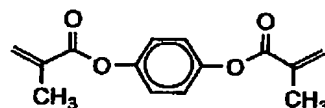


と

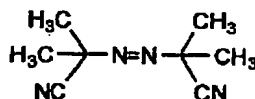


のモル比1 : 1の混合物

S-2



R-2



【0263】（乳剤層塗布液Aの調製）上記で得た有機酸銀乳剤に銀1モル当たり以下の量となるように各薬品を添加した。25℃で増感色素Aを520mg、化合物(4-1) 1.70g、4-クロロベンゾフェノン-2-カルボン酸(4-2) 1.5g、カルシウムプロマイド2水塩0.90gと2-ブタノン580g、ジメチルホルムアミド220gを攪拌しながら添加し3時間放置した。ついで、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン(4-3) 160g、硬調化剤として例示化合物B-42を2.1g、フェニルトリブプロモメチルスルホン17.7g、着色組成物(4-4) 1.11g、sumidur N3500（住友バイエルウレタン社製ポリイソシアネート）6.45g、メガファックスF-176P（大日本インキ化学工業（株）製フッ素系界面活性剤）0.60g、2-ブタノン590g、メチルイソブチルケトン10gを攪拌しながら添加した。

【0264】（乳剤面保護層塗布液Aの調製）CAB171-15 S（イーストマンケミカル（株）製酢酸酪酸セルローズ）65g、フタラジン(4-5) 5.6g、テトラクロロフタル酸(4-6) 1.91g、4-メチルフタル酸(4-7) 2.6g、テトラクロロフタル酸無水物(4-8) 0.67g、メガファックスF-176P 0.36g、シルデックスH31（洞海化学社製真球状

シリカ平均サイズ $3\mu\text{m}$ ) 2g、を2-ブタノン1050gとジメチルホルムアミド50gに溶解したものを調製した。

【0265】(バック面塗布液の調製) ポリビニルブチラール(電気化学工業(株)製デンカブチラール#4000-2) 6g、消色剤(S-2) 3.0g、シルデックスH121(洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ $12\mu\text{m}$ ) 0.2g、シルデックスH51(洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ $5\mu\text{m}$ ) 0.2g、0.1gのメガファックスF-176Pと2-プロパノール64gに攪拌しながら添加し溶解および混合させた。さらに、230mgの着色組成物(D-8)及び525mgの熱ラジカル発生剤(R-2)をメタノール10gとアセトン20gに溶かした混合溶液および3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルヘキシルイソシアネート0.8gを酢酸エチル6gに溶かした溶液を添加し塗布液(1)を調製した。

【0266】着色組成物(D-8)の代わりにそれと等モルの着色組成物(D-9)～(D-11)を添加する以外は塗布液(1)とまったく同様に作成した塗布液を塗布液

(2)～(4)とする。また、熱ラジカル発生剤(R-2)の代わりに熱ラジカル発生剤(R-1)をその等モル添加した以外は塗布液(1)～(4)とまったく同様に作成した塗布液を塗布液(11)～(14)とした。

【0267】光ラジカル発生剤(R-2)を含まない以外は塗布液(1)とまったく同様にして作成した塗布液を塗布液(21)、着色組成物(D-2)を含まない以外は塗布液(1)とまったく同様にして作成した塗布液を塗布液(22)とした。

【0268】両面が塩化ビニリデンを含む防湿下塗りからなるポリエチレンテレフタレートフィルム上にバック

面塗布液(1)～(4)、(11)～(14)、および(21)を780nmの光学濃度0.7となるように塗布し、塗布液(22)は塗布液(1)と同じ塗布量になるように塗布した。その試料をそれぞれ試料401～404、411～414、421および422とした。

【0269】上記のように調製した支持体上に乳剤層塗布液を銀が $1.6\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布した後、乳剤面上に乳剤面保護層塗布液を乾燥厚さ $2.3\mu\text{m}$ となるように塗布した。

【0270】(写真性能の評価) 780nmにピークを持つ干渉フィルターを介し、ステップウェッジを通して発光時間 $10^{-4}\text{sec}$ のキセノンフラッシュ光で露光し、 $120^\circ\text{C}$ で20秒間処理(現像)し、得られた画像の評価を濃度計により行った。測定の結果は階調 $\gamma$ (特性濃度曲線の0.3と3.0の点を結ぶ直線の傾き)で評価した。

(網点のキレの評価) 上記試料を780nmのレーザー光を使用して、100線にて50%の平網を塗布感材に出力し、前記の処理条件で現像処理を行い、100倍のルーペで網点のキレを目視した。評価結果を、画質(良)5～1(悪)の5点法で行った。実用的には3点以上が必要である。

(最低濃度部の残色の評価) 画像が得られたサンプルの最低濃度部を3枚重ねて、目視により評価した。実用上問題ない物を「可」、それ以外の物を「不可」と評価した。結果を表4に示す。

【0271】

【表4】

試料 No.	階調( $\gamma$ )	画質	残色	備考
401	11.8	4	可	本発明
402	11.8	3	可	本発明
403	11.7	3	可	本発明
404	11.8	4	可	本発明
411	11.7	4	可	本発明
412	11.8	4	可	本発明
413	11.5	3	可	本発明
414	11.8	4	可	本発明
421	11.7	3	不可	比較例
422	7.4	1	可	比較例

【0272】(結果) 本発明の着色組成物をバック層に塗布したサンプルでは残色が少なく、優れた画質の熱現像写真感光材料であることがわかる。

【0273】

【発明の効果】 本発明の記録材料では処理前の保存中は極めて安定であるが、必要なときには加熱により変色を生じることなく簡便に消色することができる着色層を有する画像鮮鋭度の高い効果が得られる。

## 【手続補正書】

【提出日】平成11年11月1日（1999. 11. 1）

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項4】 請求項3における還元可能な銀塩が有機銀塩であり、光触媒物質が感光性ハロゲン化銀であり、さらに超硬調化剤を含有する事を特徴とする請求項3に

記載の熱現像感光材料。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

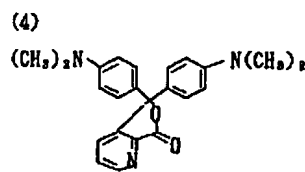
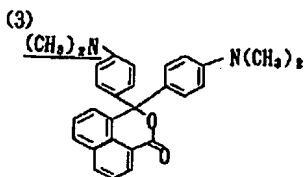
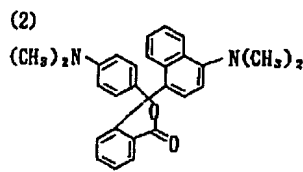
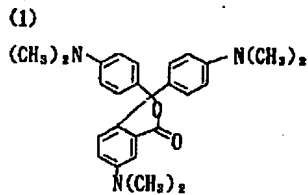
【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】

【化1】



## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】

【化16】

